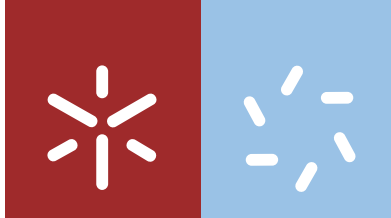


Universidade do Minho
Escola de Ciências

João Rodolfo Cardoso Alves

Filmes Finos de Materiais Óxidos
por Ablação Laser

abril de 2017



Universidade do Minho
Escola de Ciências

João Rodolfo Cardoso Alves

Filmes Finos de Materiais Óxidos por Ablação Laser

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Física

Trabalho realizado sob orientação do
Professor Doutor Bernardo Almeida

abril de 2017

Agradecimentos

Neste momento especial, em que chega ao fim uma etapa na minha vida, não poderia deixar de agradecer a uma série de pessoas que foram essenciais neste meu percurso de realização do mestrado. Gostaria, portanto, de agradecer:

Em primeiro lugar, ao meu orientador, o Professor Doutor Bernardo Almeida, não só pela oportunidade que me deu em fazer a presente tese sob a sua orientação, mas também pela disponibilidade e o apoio sempre demonstrados ao longo da sua realização.

Ao Vasco Gomes, que partilhou momentos de dificuldade na realização das medidas elétricas, assim como me ajudou mais na parte final da escrita da tese.

Ao Sr. Azevedo, pela sempre boa disposição e disponibilidade com que me recebia e pela rapidez na execução das medidas de difração de raios-X.

Ao Doutor José Santos, pela disponibilidade em me ajudar sempre que precisei com os enchimentos do laser e não só.

À minha família, pelo apoio, confiança e paciência demonstrados ao longo desta etapa, nos bons e maus momentos. Em particular, à minha mãe, pelo esforço que demonstra para que eu tenha oportunidades.

Aos meus amigos e colegas, que direta ou indiretamente deram a sua contribuição a este trabalho.

Resumo

Materiais multiferróicos nanoestruturados com acoplamento entre as fases elétrica e magnética têm atraído bastante interesse científico e tecnológico. Combinando um cerâmico piezoelétrico com um material magnetostritivo, as interações elásticas entre as fases fornecem o mecanismo de acoplamento, induzindo um comportamento magnetoelétrico. Uma abordagem recente na criação de nanoestruturas multiferróicas magnetoelétricas é tirar partido da interação da tensão filme/substrato de forma a controlar ou otimizar as propriedades elétricas/magnéticas dos filmes. Neste contexto, $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ (BCZT), um bom piezoelétrico, livre de chumbo, e Metglas, um material magnético amorfo com uma alta magnetostricção, são potenciais candidatos a formar nanoestruturas multiferróicas filme-sobre-substrato, com boa resposta. Contudo, enquanto BCZT precisa de temperaturas de deposição à volta de 700°C durante a preparação do filme, o Metglas tende a decompor-se a 450°C , comprometendo a sua combinação nestes compósitos multiferróicos. Considerando a baixa penetração do feixe de laser excímeros com comprimento de onda de 248nm no material, uma alternativa consiste em realizar a deposição da fase BCZT a baixas temperaturas, seguida de recozimento laser para cristalizar o filme.

Sendo assim, neste trabalho estudamos a síntese de compósitos multiferróicos por filmes dinos de BCZT depositados por ablação laser com diferentes pressões de oxigénio (0.03 e 0.3mbar), nos substratos de Metglas. Foi depositado inicialmente o BCZT a baixas temperaturas (400°C), e depois sujeito a recozimento laser com diferentes fluências (0.05 e $0.08\text{mJ}/\text{cm}^2$) e tempos de recozimento (até 1000 segundos). Os resultados de difração de raios-X (XRD) mostram que tanto os filmes depositados como o substrato Metglas eram amorfos. Não se observou fases cristalinas do Metglas, indicativo da sua decomposição nestas amostras. No entanto, nos filmes sujeitos a recozimento laser, os picos de XRD característicos da perovskite de BCZT começaram a aparecer, com uma intensidade relativa que aumentava com o aumento do tempo de recozimento. Para tempos de recozimento superiores a 200 segundos, foi atingido um patamar onde a intensidade relativa era aproximadamente constante. As propriedades dielétricas mostram uma transição de fase tetragonal-cúbica (ferroelétrica) difusa para o BCZT de $T_c \sim 90^\circ\text{C}$, devido aos grãos manoscópios que consistem os filmes. A influência das condições de preparação, em particular do passo de recozimento nas propriedades dielétricas dos filmes vão ser estudadas e apresentadas.

Abstract

Nanostructured multiferroic materials presenting a coupling between their electric and magnetic degrees of freedom have been attracting much scientific and technological interest. By combining a piezoelectric ceramic and a magnetostrictive material the elastic interactions between both phases provide the coupling mechanism inducing a magnetoelectric behavior. A recent approach to create multiferroic magnetoelectric nanostructures is to take advantage of the film-substrate interfacial strain interaction in order to control or tune the electrical/ magnetic properties of the films. In this respect, $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ (BCZT), a strong lead free piezoelectric, and Metglas, an amorphous magnetic material with high magnetostriction, are potential candidates to form film-on-substrate multiferroic nanostructures with enhanced response. However, while BCZT needs deposition temperatures around 700°C during film preparation, Metglas tends to decompose above 450°C , hindering their combination in these multiferroic composites. Considering the low depth penetration of an excimer laser beam with wavelength of 248 nm inside a material, an alternative consists in performing a low temperature deposition of the BCZT phase, followed by a subsequent laser annealing step to crystallize the film.

As such, in this work we have studied the synthesis of multiferroic composites composed by BCZT thin films deposited by laser ablation with different oxygen pressures (0.03 mbar and 0.2 mbar), on Metglas substrates. BCZT was initially deposited at low temperature (400°C). and then subjected to laser annealing with different fluences (0.05 J/cm² and 0.08 J/cm²) and annealing times (up to 1000 seconds). The X-ray diffraction (XRD) results show that both the as-prepared films and the Metglas substrates were amorphous. No crystalline phases of Metglas, indicative of its decomposition, were observed on these samples. However, on the laser annealed films the perovskite-BCZT characteristic XRD peaks started to appear, with a relative intensity that increased with increasing annealing time. For annealing times higher than ~200 seconds a plateau was reached where the relative intensity was approximately constant. The dielectric properties show a tetragonal-cubic (ferroelectric) transition of BCZT at $T_c \sim 90$ that is broadened due to the nanoscopic grains composing the films. The influence of the synthesis conditions, particularly of the laser annealing step, on the electrical properties of the films will be discussed and presented.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Abstract	vii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas.....	xvii
1 Introdução e Estrutura da Tese.....	1
1.1 Introdução	1
1.2 Estrutura da Tese	3
2 Estado de Arte.....	5
2.1 Ferroeletricidade.....	6
2.2 Piezoeletricidade	9
2.3 Materiais Ferromagnéticos.....	10
2.4 Materiais Multiferróicos	11
2.5 Mecanismos de Polarização em Materiais Dielétricos	17
2.6 Propriedades Dielétricas Sob a Ação de um Campo Elétrico Alternado (AC)	19
2.7 Polarização Orientacional	22
2.8 Materiais utilizados.....	25
2.8.1 BCZT	25
2.8.2 MetGlas 2826 MB	30
3 Técnicas Experimentais de Produção.....	33
3.1 Ablação Laser.....	33
3.1.1 Vaporização do material do alvo	33
3.1.2 Transporte da pluma do material	34
3.1.3 Crescimento do filme	35
3.1.4 Vantagens e Desvantagens	37
3.1.5 Equipamento utilizado	39
3.2 Recozimento Laser	40
4 Técnicas Experimentais de Caracterização.....	43
4.1 Difração de Raios-X	43
4.2 Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM).....	45
4.3 Caracterização dielétrica	48
5 Caracterização estrutural	51
5.1 Caracterização por Difração de Raios-X.....	51

5.2	Caracterização por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)	56
6	Propriedades Dielétricas	61
6.1	Medidas Dielétricas em Função da Temperatura	61
6.2	Espectroscopia Dielétrica.....	72
7	Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros	83
7.1	Conclusões	83
7.2	Sugestões para trabalhos futuros	84
8	Referências	85

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Representação de conjuntos da relação entre materiais dielétricos, piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos.[8]	5
Figura 2.2 - Estrutura perovskite tetragonal. P representa polarização elétrica e E representa o campo elétrico externo aplicado. [2]	6
Figura 2.3 - Representação esquemática de relação entre a polarização e a temperatura. Numa transição de primeira ordem a) e numa transição de segunda ordem b) [79]	6
Figura 2.4 - Representação de domínios ferroelétricos. Estão representados os domínios aleatórios do material (A), os domínios sob a ação de um campo elétrico externo (B), e quando o campo elétrico é retirado (C). [80]	7
Figura 2.5 - Ciclo de histerese com os diferentes parâmetros ao longo do ciclo.	8
Figura 2.6 - Representação esquemática do efeito piezoelétrico a) direto e b) converso.	9
Figura 2.7 - Ciclo de histerese de um material ferromagnético, bem como o alinhamento dos domínios presentes no material ao longo do ciclo. Adaptado de [9]	10
Figura 2.8 - Relação entre as várias ordens elétricas e magnéticas dos materiais [10].	11
Figura 2.9 - Esquema representativo dos tipos de multiferroicidade.[1]	12
Figura 2.10 - Ciclos de histerese de materiais magnetoelétricos ideais.[1]	12
Figura 2.11 - Propriedades dos compósitos: a) soma das propriedades e b) produto das propriedades. [13]	14
Figura 2.12 - Esquema representativo do produto de propriedades para formar um material magnetoelétrico compósito. a) efeito magnetoelétrico direto e b) efeito magnetoelétrico inverso, através de tensões mecânicas.[15]	15
Figura 2.13 - Ilustração com os valores de piezoelectricidade e magnetostritividade para diversos materiais. [15]	15
Figura 2.14 - Esquema representativo das principais estruturas de combinação das fases. a) 0-3, b) 2-2 e c) 1-3.[2]	16
Figura 2.15 - Representação esquemática dos diferentes mecanismos de polarização. Adaptado de [81]	17
Figura 2.16 - Relação entre a Polarização (P) e o Período (T) do campo elétrico aplicado, onde é possível observar as contribuições dos diferentes mecanismos. Adaptado de [19]	20
Figura 2.17 - Esquema representativo da estrutura do BaTiO ₃ na estrutura cúbica ($T > 403\text{K}$), e na estrutura tetragonal ($278 < T < 403\text{K}$). É ainda representado duas polarizações elétricas opostas que depende da posição do ião Ti ⁴⁺ . [Adaptado de [24]]	25
Figura 2.18 - Esquema representativo das diferentes estruturas para as diferentes fases do BaTiO ₃ , em função da temperatura. Adaptado de [19]	26

Figura 2.19 - Dependência da polarização espontânea (P_s) e do campo Coercivo (E_c), em função da temperatura para um monocristal de $BaTiO_3$. [19]	27
Figura 2.20 - Dependência da constante dielétrica relativa (ϵ_r) em função da temperatura para um monocristal monodomínio de $BaTiO_3$. [19]	27
Figura 2.21 - Diagrama de fases para o titanato de bário em função do tamanho de grão e da temperatura, usando o modelo de Ginsburg-Landau-Devonshire, onde se consideram as tensões mecânicas internas resultantes da distorção ferroelétrica não relaxada por uma estrutura de domínios. [39]	28
Figura 2.22 - Espectro de difração de raios-X para o metglas 2826 MB. Adaptado de [45]	30
Figura 2.23 - Gráfico que relaciona a deformação (λ) com o campo magnético aplicado (H). [47]	31
Figura 3.1 - Representação esquemática da interação do pulso laser com a superfície do alvo. [51]	34
Figura 3.2 - Esquema representativo dos diferentes mecanismos de deposição e crescimento do filme no substrato. Adaptado de [82]	35
Figura 3.3 - Modos de crescimento de um filme. Adaptado de [82]	36
Figura 3.4 - Relação entre a pressão base e a taxa de deposição das impurezas. Adaptado de [82]	37
Figura 3.5 - Câmara de vácuo utilizada na deposição de filmes por ablação laser.	39
Figura 3.6 - Perfil horizontal e vertical do feixe num laser KrF com $\lambda = 248\text{nm}$. [57]	40
Figura 3.7 - Imagem infravermelha da variação da temperatura durante o processo de recozimento laser. O rectângulo é a representação esquemática da amostra. [59]	41
Figura 3.8 - Imagens AFM da deformação da superfície do substrato de Ni-P a a) alta energia, b) energia intermédia [81] e nano-pontas de $0.8\mu\text{m}$ em Si SOI. [83]	42
Figura 4.1 - Esquema representativo da difração de Bragg numa rede cristalina. [66]	43
Figura 4.2 - Geometria de raios-X de Bragg-Brentano.	45
Figura 4.3 - Representação dos diferentes tipos de radiação envolvidos na microscopia eletrónica de varrimento. [2]	46
Figura 4.4 - Representação esquemática do processo de Microscopia Eletrónica de Varrimento.	47
Figura 4.5 - Diagrama de Cole-Cole típico de um ferroelétrico cerâmico.	49
Figura 4.6 - Representação esquemática da montagem experimental para medidas dielétricas.	49
Figura 5.1 - Espectro de difração de raios-X para os diferentes tempos de recozimento laser, para amostras com 0.2mbar de pressão de oxigénio e 80mJ/cm^2 de fluência de recozimento laser.	54

Figura 5.2 - Intensidade relativa do pico a 31° dos filmes de BCZT para as diferentes pressões de oxigênio durante a deposição e diferentes fluências do laser, no recozimento.	55
Figura 5.3 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 80mJ/cm ² de fluência e 15 segundos de recozimento laser.	56
Figura 5.4 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 80mJ/cm ² de fluência e 100 segundos de recozimento laser.	57
Figura 5.5 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 80mJ/cm ² de fluência e 200 segundos de recozimento laser.	57
Figura 5.6 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 80mJ/cm ² de fluência e 500 segundos de recozimento laser.	58
Figura 5.7 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 80mJ/cm ² de fluência e 1000 segundos de recozimento laser.	58
Figura 5.8 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 50mJ/cm ² de fluência e 30 segundos de recozimento laser.	59
Figura 5.9 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 50mJ/cm ² de fluência e 100 segundos de recozimento laser.	59
Figura 5.10 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 50mJ/cm ² de fluência e 500 segundos de recozimento laser.	60
Figura 5.11 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 50mJ/cm ² de fluência e 1000 segundos de recozimento laser.	60
Figura 6.1 - Dependência da permitividade elétrica com a temperatura ($^\circ\text{C}$) para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 80mJ/cm ² para uma frequência de a) 100Hz, b) 1kHz, c) 10kHz, d) 100kHz e e) 1MHz. São apresentadas curvas para vários tempos de recozimento laser.....	62
Figura 6.2 - Dependência de $\tan\delta$ com a temperatura ($^\circ\text{C}$) para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 80mJ/cm ² para uma frequência de a) 100Hz, b) 1kHz, c) 10kHz, d) 100kHz e e) 1MHz. São apresentadas curvas para vários tempos de recozimento laser.....	63
Figura 6.3 - Dependência da permitividade elétrica com a temperatura ($^\circ\text{C}$) para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 50mJ/cm ² para uma frequência de a) 100Hz, b) 1kHz, c) 10kHz, d) 100kHz e e) 1MHz. São apresentadas curvas para vários tempos de recozimento laser.....	65
Figura 6.4 - Dependência da $\tan\delta$ com a temperatura ($^\circ\text{C}$) para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 50mJ/cm ² para uma frequência de a) 100Hz, b) 1kHz, c) 10kHz, d) 100kHz e e) 1MHz. São apresentadas curvas para vários tempos de recozimento laser.....	66

Figura 6.5 - Dependência da permissividade elétrica com a temperatura (°C) para um filme depositado com 0.03mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 80mJ/cm ² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 15 segundos e c) 500 segundos. São apresentadas curvas para várias frequências.....	67
Figura 6.6 - Dependência da permissividade elétrica com a temperatura (°C) para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 80mJ/cm ² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 50 segundos, c) 200 segundos e d) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias frequências.....	68
Figura 6.7 - Dependência da permissividade elétrica com a temperatura (°C) para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 50mJ/cm ² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 30 segundos e c) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias frequências.....	69
Figura 6.8 - Ajuste de Vogel-Fulcher para a amostra sem recozimento laser (0 segundos).....	70
Figura 6.9 - Ajuste de Vogel-Fulcher para a amostra com 50 segundos de recozimento laser a 80mJ/cm ² e 0.2mbar de oxigênio.	70
Figura 6.10 - Ajuste de Vogel-Fulcher para a amostra com 1000 segundos de recozimento laser a 50mJ/cm ² e 0.2mbar de oxigênio.	71
Figura 6.11 - Dependência do ϵ' com a frequência (Hz) para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 80mJ/cm ² para uma temperatura de a) 25°, b) 125° e c) 200°. São apresentadas várias curvas para vários tempos de recozimento.	72
Figura 6.12 - Dependência da permissividade real com a frequência (Hz) para um filme depositado com 0.2 mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 80 mJ/cm ² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 50 segundos, c) 200 segundos e d) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias temperaturas.....	73
Figura 6.13 - Dependência da permissividade imaginária com a frequência (Hz) para um filme depositado com 0.2 mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 80 mJ/cm ² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 50 segundos, c) 200 segundos e d) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias temperaturas.	74
Figura 6.14 - Dependência da permissividade real com a frequência (Hz) para um filme depositado com 0.2 mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 50 mJ/cm ² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 30 segundos e d) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias temperaturas.	75
Figura 6.15 - Dependência da permissividade imaginária com a frequência (Hz) para um filme depositado com 0.2 mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 50 mJ/cm ² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 30 segundos e c) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias temperaturas.	76

Figura 6.16 - Diagramas de Nyquist para um filme depositado com 0.03mbar de pressão de oxigénio, com recozimento a 80mJ/cm ² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 15 segundos e c) 500 segundos. São apresentadas curvas para várias temperaturas.	77
Figura 6.17 - Diagramas de Nyquist para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigénio, com recozimento a 80mJ/cm ² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 50 segundos, c) 200 segundos e d) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias temperaturas.	78
Figura 6.18 - Diagramas de Nyquist para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigénio, com recozimento a 50mJ/cm ² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 30 segundos e c) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias temperaturas.	79
Figura 6.19 - Gráfico de E'' em função de E' para as amostras de 0.03mbar de pressão de oxigénio, 80mJ/cm ² de fluência de recozimento laser a 20 segundos. Inclui os ajustes às curvas de 150° e 200°C.....	80
Figura 6.20 - Gráfico de E'' em função de E' para as amostras de 0.2mbar de pressão de oxigénio, 50mJ/cm ² de fluência de recozimento laser a 30 segundos. Inclui os ajustes às curvas de 150°, 175°C e 200°C.	80
Figura 6.21 - Representação de τ em função da temperatura para uma amostra produzida com 0.2mbar de pressão de oxigénio, 50mJ/cm ² de recozimento laser durante um tempo de 30 segundos.....	81
Figura 6.22 - Representação dos parâmetros α e β em função da temperatura, para uma amostra produzida com 0.2mbar de pressão de oxigénio, 50mJ/cm ² de recozimento laser durante um tempo de 30 segundos.....	81

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Algumas propriedades do titanato de bário, úteis para o estudo da difusão de calor neste material onde κ é a constante de difusibilidade térmica, ρ é a densidade, C_p é a capacidade calorífica, e K é a constante de condutividade térmica. [42]	29
Tabela 2 - Condições de preparação das diferentes amostras durante a deposição por ablação laser.	51
Tabela 3 - Condições de preparação para as diferentes amostras durante o processo de recozimento laser.	52
Tabela 4 - Parâmetros de ajuste de Vogel-Fulcher para as diversas amostras.....	71
Tabela 5 - Parâmetros de ajuste para a amostra de 0.03mbar de pressão de oxigênio, 80mJ/cm ² e 20 segundos de recozimento laser.	80

1 Introdução e Estrutura da Tese

1.1 Introdução

Os materiais multiferróicos são materiais que apresentam simultaneamente propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas. De particular interesse, encontram-se os materiais em que existe um acoplamento cruzado entre as ordens magnéticas e as elétricas, que se dá o nome e acoplamento magnetoelétrico. Este acoplamento possibilita o controlo da polarização elétrica através da aplicação de um campo magnético, e contrariamente, o controlo da magnetização através da aplicação de um campo elétrico. Deste modo, estes materiais despertam o interesse científico pois têm grandes potencialidades a nível tecnológico, por exemplo, para o seu uso como memória digital. Por outro lado, a polarização ferroelétrica é usada para armazenar informação binária em FeRAM (ferroelectric random access memory) e a magnetização em MRAM (magnetic random access memory). A coexistência da magnetização e da polarização elétrica poderá possibilitar a construção de dispositivos de lógica de 4-estados. Além disso, a coexistência das propriedades ferróicas num único dispositivo, permitiria o controlo do armazenamento digital magnético através de um campo elétrico. Outras aplicações incluem sensores de campo magnético ou cabeças de leitura.[1]

O grupo de materiais magnetoelétricos é composto quase que em exclusivo por materiais de origem sintética. Foram descobertos o Ti_2O_4 , o GaFeO_3 , o $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, o LiCoPO_4 , o TbPO_4 e o BiFeO_3 . De origem natural, apenas se descobriu a congolite ($\text{FeB}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$) e a chambersite ($\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$).[2]

No entanto, os materiais magnetoelétricos intrínsecos conhecidos são reduzidos e o acoplamento à temperatura ambiente é pequeno. Face a esta situação, em 1972 foi proposto por Van Suchtelen que poderiam ser produzidos materiais com estas propriedades (magnetoelétricas) usando a conjugação de materiais como produto de duas propriedades distintas, formando-se compósitos.

Deste modo, poderia ser possível utilizar as propriedades dos materiais com fase magnetostriativa e fase piezoelétrica, formando um acoplamento mecânico. Assim, uma alteração da magnetização produziria uma alteração mecânica (magnetostriativa) que por sua vez iria provocar uma alteração elétrica resultante no material piezoelétrico.

Esta formulação permite um alargamento enorme da pesquisa por materiais magnetoelétricos (compósitos), já que há uma vasta gama de materiais com possibilidade

de serem utilizados com este tipo de estrutura. Além disso, em cada compósito é possível uma extensa combinação de geometrias de conexão entre as duas fases, influenciando as suas propriedades.

Usando o conceito de conectividade de fases fornecido por Newnham, é possível classificar a estrutura de um compósito de duas fases com base na forma como estas se ligam. A notação utilizada para denominar a conectividade é do tipo 0-3, 2-2 ou 1-3, sendo que o número denomina a dimensão de conectividade de uma fase de um material no outro.

O primeiro filme compósito foi produzido em 2004 com uma conectividade do tipo 1-3, onde pilares de CoFe_2O_4 ficam dispersos numa matriz de BaTiO_3 . Outros materiais com a mesma estrutura foram produzidos desde então usando diversas técnicas de produção.

O fabrico destes compósitos em filme tem certas vantagens, no que respeita ao controlo da precisão e epitaxialidade a nível atómico, sendo por isso possível estudar em maior detalhe o acoplamento magnetoelétrico. No desenvolvimento destes materiais em filme, têm de ser levados em conta diversos fatores, como a epitaxialidade de crescimento do filme, as tensões mecânicas associadas ao processo de deposição, o efeito do substrato, a estequiometria, assim como a técnica e parâmetros de deposição que influenciam fortemente as propriedades dos filmes.

Assim, este trabalho surge com o objetivo de combinar dois materiais num compósito multiferróicos de conectividade 2-2, cujas propriedades parecem promissoras: o BCZT como material piezoelétrico e o Metglas como material magnetostritivo. Estes materiais apresentam boas propriedades elétricas e magnéticas.[3]

No entanto, coloca-se um problema, devido ao Metglass perder as suas propriedades magnéticas a partir de 450°C , uma vez que se decompõe acima desta temperatura, e o BCZT apenas cristalizar para temperaturas da ordem dos 700°C . Deste modo, a abordagem deste trabalho pretende ultrapassar este problema, depositando o BCZT num substrato de Metglas à temperatura de 400°C e usar a técnica de recozimento laser para cristalizar o filme depositado, sem alterar as propriedades do substrato.

Foram estudadas as propriedades estruturais e dielétricas dos filmes para vários perfis de deposição e tratamento laser de forma a analisar os resultados desta abordagem.

1.2 Estrutura da Tese

A presente tese encontra-se dividida em 7 capítulos.

No **capítulo 1**, introduz-se a tese e os objetivos que levaram à sua realização.

No **capítulo 2**, faz-se uma revisão de conceitos relacionados com as propriedades dos materiais usados. Discute-se a ferroeletricidade, a piezoeletricidade, os materiais ferromagnéticos, até chegar aos materiais multiferróicos. Aborda-se também, a resposta dos materiais dielétricos a campos elétricos alternados e os seus mecanismos de polarização. Neste capítulo insere-se ainda a discussão das estruturas e propriedades dos materiais utilizados: BCZT e Metglas.

No **capítulo 3**, aborda-se as técnicas experimentais de produção de filmes e as suas características. São elas a ablação laser e o recozimento laser.

No **capítulo 4**, discute-se as técnicas experimentais de caracterização de filmes finos. São eles a Difração de Raios-X, a Microscopia Eletrónica de Varrimento e a Caracterização Dielétrica.

No **capítulo 5**, são então apresentados os resultados da caracterização estrutural dos filmes produzidos, bem como a sua discussão.

No **capítulo 6**, apresenta-se os resultados obtidos da caracterização dielétrica e a sua respetiva análise.

E finalmente, o **capítulo 7** é dedicado à apresentação das principais conclusões do estudo desenvolvido, assim como sugestões para trabalhos futuros.

2 Estado de Arte

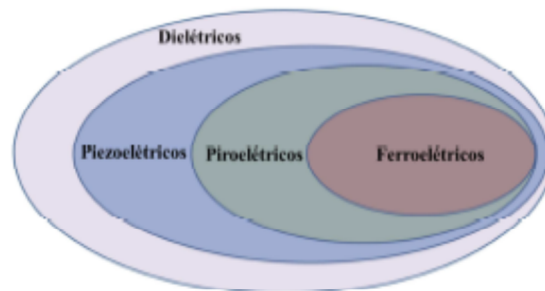


Figura 2.1 - Representação de conjuntos da relação entre materiais dielétricos, piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos.[8]

As redes cristalinas, conforme a sua geometria e as suas simetrias, podem ser classificadas em classes num total de 32 grupos cristalinos. Destes 32 grupos, 21 são estruturas sem simetria central, sendo que os restantes 11 apresentam centro de simetria, o que impossibilita a existência de propriedades polares. Das 21 estruturas não-centrossimétricas, 20 têm a propriedade de sob a ação de tensões mecânicas, produzirem uma polarização elétrica, designando-se como classes piezoelétricas. Destas 20 classes piezoelétricas, 10 apresentam um eixo polar, sendo elas classes polares, possuindo uma polarização elétrica espontânea. Esta polarização depende da temperatura e assim, variando-se esta, há variação da polarização elétrica. Estas classes designam-se por piroelétricas. Uma estrutura cristalina com polarização espontânea, onde é possível alternar a polarização elétrica por ação de um campo elétrico exterior é designada por ferroelétrica. A Figura 2.1 representa a relação entre as classificações de materiais com propriedades elétricas.

2.1 Ferroeletricidade

Materiais ferroelétricos são materiais que exibem uma polarização elétrica espontânea e reversível sob a ação de um campo elétrico externo. [4] Esta polarização surge devido ao deslocamento de cargas dentro da célula unitária, provocando assim uma assimetria e a consequentemente polarização elétrica. Estes materiais inserem-se nos materiais dielétricos, apresentando propriedades piezoelétricas e piroelétricas.

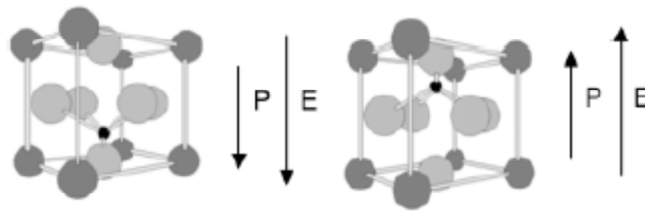


Figura 2.2 - Estrutura perovskite tetragonal. P representa polarização elétrica e E representa o campo elétrico externo aplicado. [2]

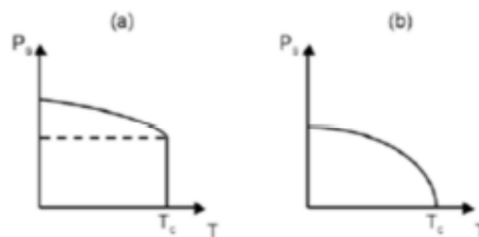


Figura 2.3 - Representação esquemática de relação entre a polarização e a temperatura. Numa transição de primeira ordem a) e numa transição de segunda ordem b) [79]

Para a maioria dos materiais ferroelétricos conhecidos, está envolvida uma transição de fase da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica a uma dada temperatura, numa diminuição de simetria. A temperatura em que esta transição ocorre dá-se o nome de temperatura de Curie (T_c) e verifica-se o desaparecimento da polarização elétrica na transição de fase ferroelétrica para paraelétrica. [5] Esta transição pode ser de primeira ordem se a polarização elétrica desaparecer abruptamente ou de segunda ordem se desaparecer num processo contínuo, como está representado na Figura 2.3.

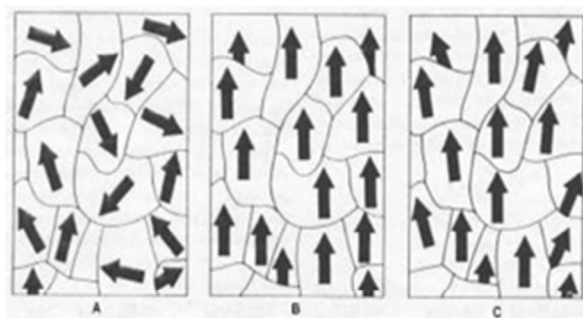


Figura 2.4 - Representação de domínios ferroelétricos. Estão representados os domínios aleatórios do material (A), os domínios sob a ação de um campo elétrico externo (B), e quando o campo elétrico é retirado (C). [80]

Quando um cristal ferroelétrico transita da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica, começa a formar dipolos elétricos alinhados no mesmo sentido de forma a diminuir a energia da rede. No entanto, à medida que a rede se vai formando, vai acumulando energia elétrica, já que os dipolos estão orientados no mesmo sentido, até que há uma quebra da simetria da rede do cristal e começam-se a formar células unitárias com o dipolo num sentido oposto. Estes aglomerados de células unitárias com estrutura simétrica e dipolos orientados chamam-se domínios.

Os ferroelétricos apresentam também um ciclo de histerese característico, como mostra a Figura 2.5. Define-se ainda alguns parâmetros que podem ser retirados do ciclo de histerese. A polarização de saturação (P_s) é a polarização máxima que o material atinge à medida que os dipolos se orientam paralelamente em virtude do campo elétrico aplicado. A polarização remanente (P_R) atinge-se quando o campo elétrico aplicado volta ao valor zero, e o ferroelétrico ainda mantém uma boa parte da polarização. O valor do campo externo aplicado na direção oposta de modo a remover a polarização no material ferroelétrico chama-se campo coercivo. [6] A Figura 2.5 ilustra estes parâmetros no ciclo de histerese.

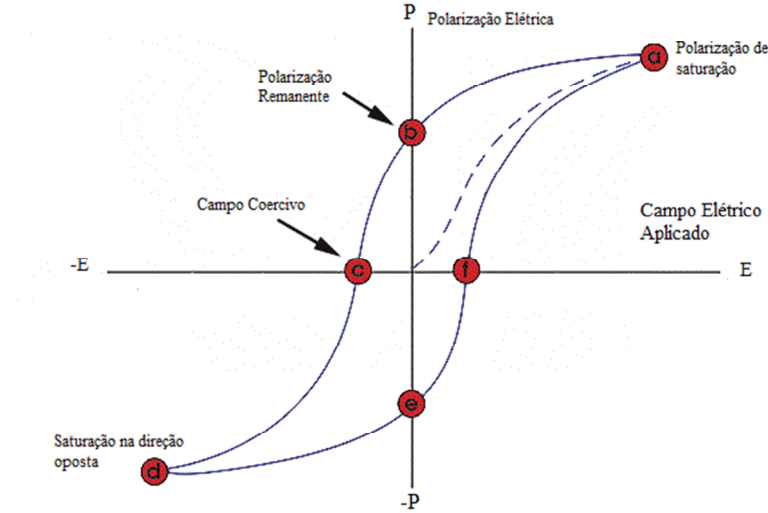


Figura 2.5 - Ciclo de histerese com os diferentes parâmetros ao longo do ciclo.

Teoria de Landau de transição de fase

A teoria de Landau é um modelo fenomenológico que pretende descrever uma transição de fase, num sistema em equilíbrio, fazendo uso de considerações de simetria. Para isso, expande-se, em série, a energia livre do sistema em função de um dado parâmetro de ordem [7]. No caso da transição ferroelétrica-paraelétrica, como no $BaTiO_3$, o parâmetro de ordem adequado é a polarização P . Devonshire foi o primeiro a propor uma descrição desta transição de fase usando este modelo. Sendo assim,

$$F = -EP + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 \quad (1)$$

onde α , β e γ são coeficientes de expansão, E o campo elétrico e P a polarização. Os termos em potências ímpares desaparecem por questões de simetria, se o cristal tiver centro-simetria [8].

O valor de P em equilíbrio térmico é dado pelo mínimo de F em função de P . Portanto, a polarização em equilíbrio sob a ação de um campo elétrico externo satisfaz a condição:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 \Rightarrow -E + \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 \quad (2)$$

De forma a obter um estado ferroelétrico, é necessário supor que o coeficiente do termo P^2 passa por zero a uma dada temperatura T_0 :

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0) \quad (3)$$

onde α_0 é uma constante positiva.

Resolvendo as equações [8], chega-se à conclusão que para transições de fase de segunda ordem (quando $\beta > 0$), a temperatura de Curie T_c é igual a T_0 . Já no caso de uma transição de primeira ordem (quando $\beta < 0$), a temperatura de transição é maior que T_0 . A distinção entre as ordens resulta de que para transições de primeira ordem, o parâmetro de ordem tem uma descontinuidade em T_c . O titanato de bário (BaTiO_3) apresenta uma transição de primeira ordem na transição da fase ferroelétrica para a cúbica.

Na fase paraelétrica, a polarização é nula ($P=0$), e assim, considerando a equação (1), e substituindo em (28):

$$-E + \alpha_0(T - T_0)P = 0 \Leftrightarrow E = \alpha_0(T - T_0)P \quad (4)$$

$$\frac{1}{\epsilon_0 \chi} = \alpha_0(T - T_0) \Leftrightarrow \chi = \frac{1}{\epsilon_0 \alpha_0(T - T_0)} \quad (5)$$

Esta é a lei de Curie-Weiss e é tipicamente observada na maioria dos ferroelétricos para $T > T_0$.

2.2 Piezoeletricidade

Piezoeletricidade é a propriedade de certos dielétricos (20 das 32 classes cristalinas) de alterar a sua polarização elétrica quando sob tensão mecânica. A equação que relaciona a polarização elétrica (P) com as tensões mecânicas (σ) e o coeficiente piezoelétrico (d) é a seguinte:

$$P = d \cdot \sigma \quad (6)$$

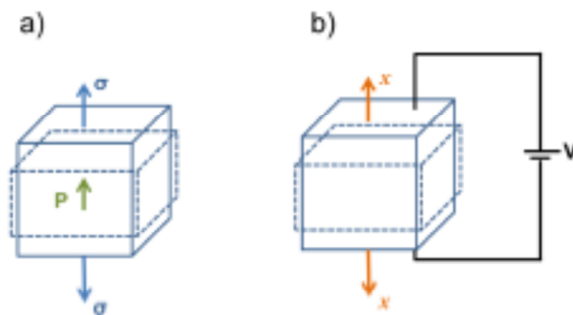


Figura 2.6 - Representação esquemática do efeito piezoelétrico a) direto e b) converso.

A piezoelectricidade é uma propriedade convertível, já que a aplicação de um campo elétrico externo (E) produz uma deformação mecânica (x) no material e uma deformação mecânica produz uma polarização elétrica. Portanto:

$$x = d.E \quad (7)$$

$$d = \frac{x}{E} \quad (8)$$

onde as unidades de d são C/N ou m/V.

2.3 Materiais Ferromagnéticos

Os materiais ferromagnéticos são caracterizados por exibirem magnetização espontânea e reversível sob a ação de um campo magnético externo.[1] Este fenômeno surge pelo alinhamento dos momentos magnéticos em interação de troca entre momentos magnéticos vizinhos.[2]

Quando aplicado um campo magnético externo, progressivamente os domínios vão sendo alinhados até uma magnetização máxima denominada por magnetização de saturação.

Estes materiais exibem um ciclo de histerese sob a ação de um campo magnético externo.

A Figura 2.7 mostra um ciclo de histerese:

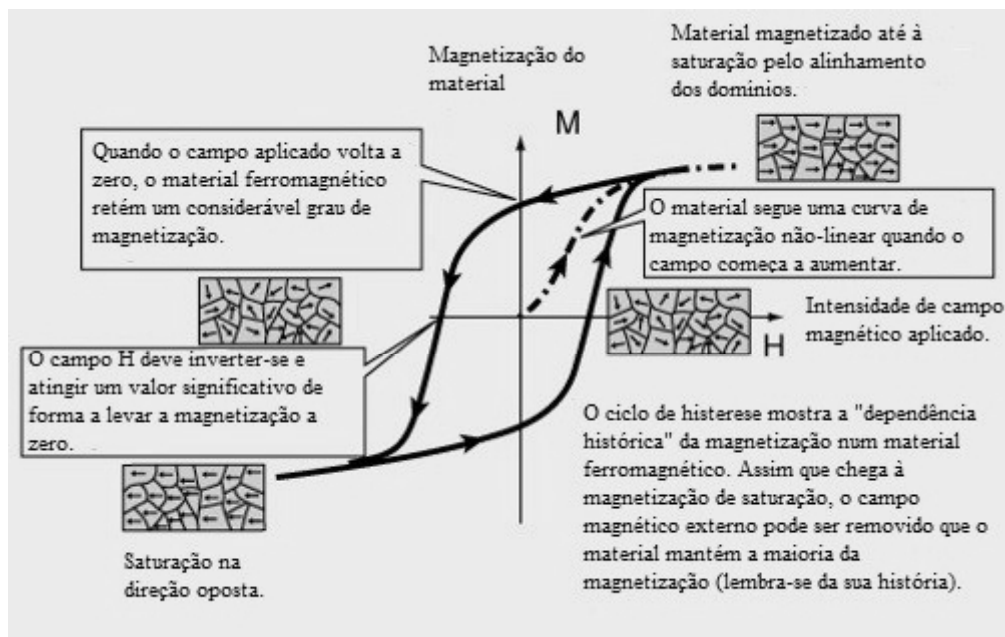


Figura 2.7 - Ciclo de histerese de um material ferromagnético, bem como o alinhamento dos domínios presentes no material ao longo do ciclo. Adaptado de [9]

Tipicamente, os materiais ferromagnéticos deixam de o ser a uma temperatura crítica. Esta temperatura designa-se por Temperatura de Curie e ocorre quando estes materiais perdem o magnetismo permanente. A lei de Curie-Weiss permite determinar a suscetibilidade magnética na fase paramagnética:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (9)$$

Onde C é uma constante específica do material, T é a temperatura em Kelvin, e T_C é a temperatura de Curie. A lei prevê uma singularidade para $T = T_C$. Para valores de T inferiores a T_C , o material possui uma magnetização espontânea.[8]

2.4 Materiais Multiferróicos

Denominam-se por materiais multiferróicos materiais que apresentam a coexistência de ordens ferróicas (ferroeletricidade, ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo, ferroelasticidade), em uma ou mais fases. [4]

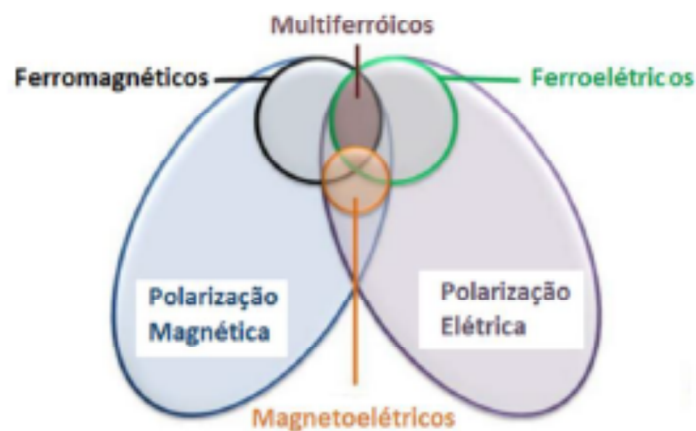


Figura 2.8 - Relação entre as várias ordens elétricas e magnéticas dos materiais [10].

Se as ordens magnéticas e ferroelétricas ocorrem de forma independente, o material multiferróico denomina-se de tipo I. Pelo contrário, se estas emergirem juntas, o multiferróico é do tipo II. [1] A Figura 2.9 pretende esquematizar este conceito:

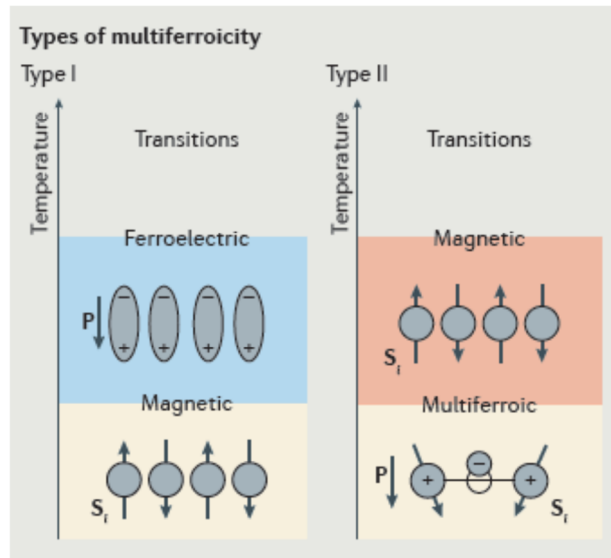


Figura 2.9 - Esquema representativo dos tipos de multiferroicidade.[1]

Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos

Materiais multiferróicos magnetoelétricos pretendem denominar materiais com acoplamento entre as fases ferromagnética e ferroelétrica. [1] Um material magnetoelétrico ideal apresentaria ciclos de histerese como estão representados na figura 4, com um acoplamento linear entre as fases magnética e elétrica:

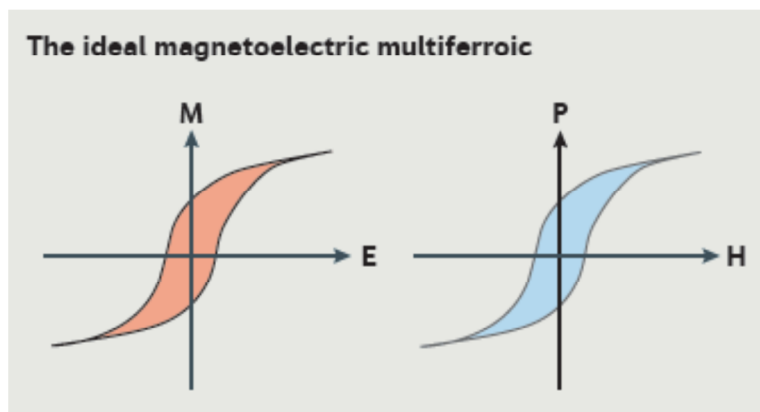


Figura 2.10 - Ciclos de histerese de materiais magnetoelétricos ideais.[1]

Em relação ao acoplamento magnetoelétrico, define-se um coeficiente α , que pretende medir a intensidade desse mesmo acoplamento. A seguinte equação é usada para obter α :

$$\alpha = \frac{\partial E}{\partial H} (\text{V/cm/oersted}) \quad (10)$$

Onde E é o campo elétrico, e H é o campo magnético aplicado. [11], [12]

A magnetoeletricidade pode encontrar-se em materiais constituídos por apenas uma fase (intrínsecos) ou várias, sendo estes últimos denominados de compósitos magnetoelétricos. No caso de materiais magnetoelétricos intrínsecos, são raros os materiais que possuem tais propriedades à temperatura ambiente. Para além disso, estes possuem uma fraca correlação entre a ordem magnética e elétrica, já que geralmente há uma competição entre os dois mecanismos. Os coeficientes magnetoelétricos para estes materiais situam-se na ordem dos 1-20mV cm⁻¹ Oe. [13], [14]

Em 2000, Spaldin explicou a razão porque os mecanismos ferroelétrico e magnético competem entre si nos cristais com estruturas perovskite. Nesta estrutura, as nuvens eletrónicas dos iões vizinhos hibridizam, dando origem a iões descentrados e assim à ferroeletricidade. Este processo é, em particular, energeticamente favorável quando a orbital 3d está vazia. Pelo contrário, o alinhamento magnético dos spins da orbital 3d é o responsável pelo surgimento do ferromagnetismo nos metais de transição. Isto ocorre quando a orbital 3d está parcialmente ocupada, com consequente alinhamento dos spins dos eletrões desta orbital, pela regra de Hund.[1] Em alternativa, surge a combinação de um material ferromagnético (magnetostriativo) com um material ferroelétrico (piezoelétrico), formando um compósito em que a magnetoeletricidade surge do acoplamento mecânico entre as fases. Dada a flexibilidade de escolha dos materiais e das possíveis geometrias dos compósitos, eles mostram-se bastante promissores no desenvolvimento de multiferróicos com elevado acoplamento, à temperatura ambiente.

Compósitos Multiferróicos

As propriedades ferróicas podem ser combinadas de diversas formas para formar materiais compósitos multiferróicos. A Figura 2.11 esquematiza-o:

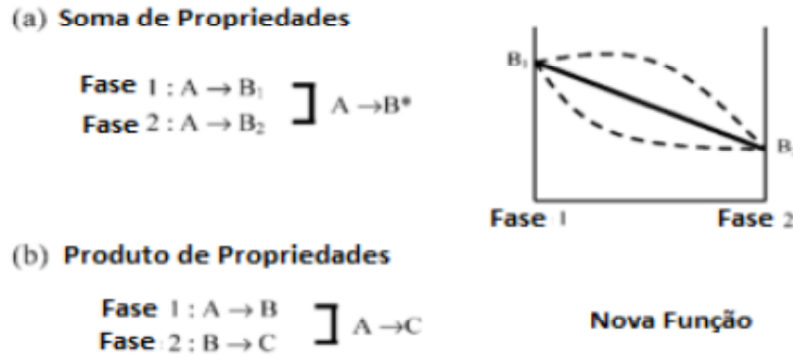


Figura 2.11 - Propriedades dos compósitos: a) soma das propriedades e b) produto das propriedades. [13]

As propriedades podem ser combinadas através da soma ou produto. Na soma (Figura 2.11 a)), propriedades intensivas podem ser conjugadas para formar um material compósito. Estas propriedades dependem do volume, como a densidade ou resistividade. No produto de propriedades (Figura 2.11 b)), estas são conjugadas de forma a que resposta de uma fase, seja o estímulo aplicado à outra. É o caso dos compósitos magnetoelétricos.[13]

Uma forma de obter compósitos magnetoelétricos é combinar uma fase magnetostritiva com uma piezoelétrica num acoplamento do tipo:

$$EfeitoME = \frac{elétrico}{mecânico} \times \frac{mecânico}{magnético} \quad (11)$$

Os materiais multiferróicos magnetoelétricos compósitos resultam da junção de um material ferroelétrico e um material ferromagnético numa combinação de acoplamento de produto de propriedades. Assim, a aplicação de um campo magnético dá origem a uma deformação mecânica da fase magnetostritiva e por interação elástica, leva a uma deformação mecânica da fase piezoelétrica que dá origem a uma polarização elétrica (P). A este processo dá-se o nome de efeito magnetoelétrico direto. Pelo contrário, quando se aplica um campo elétrico externo e, pelo mesmo processo que o anterior, produz uma

magnetização (M), dá-se o nome de efeito magnetoelétrico inverso. A figura 7 descreve o processo anterior:

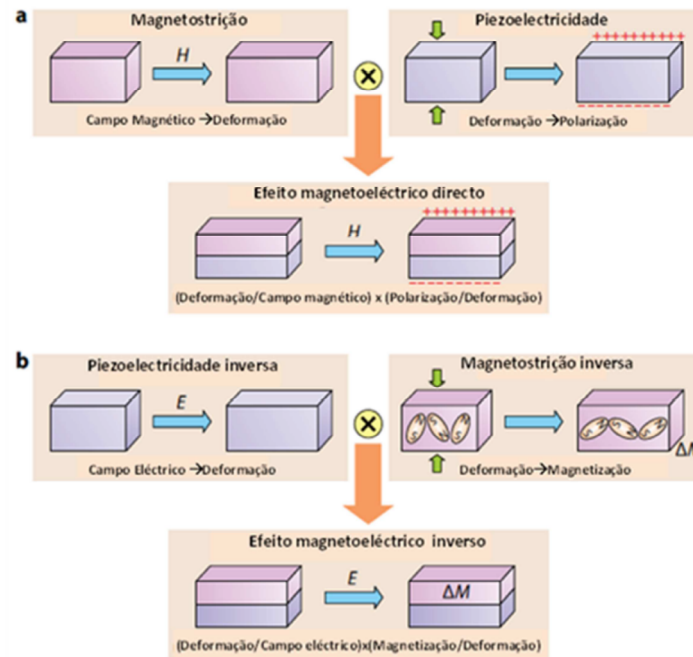


Figura 2.12 - Esquema representativo do produto de propriedades para formar um material magnetoelétrico compósito. a) efeito magnetoelétrico direto e b) efeito magnetoelétrico inverso, através de tensões mecânicas.[15]

Este tipo de composto magnetoelétrico permite produzir materiais com coeficientes magnetoelétricos de até 100 vezes os materiais magnetoelétricos intrínsecos, dependendo das geometrias e materiais das fases. [16]

Na Figura 2.13, é ilustrado o coeficiente piezoelétrico e magnetostritivo de diferentes materiais com potencialidade de utilização nestes compósitos:

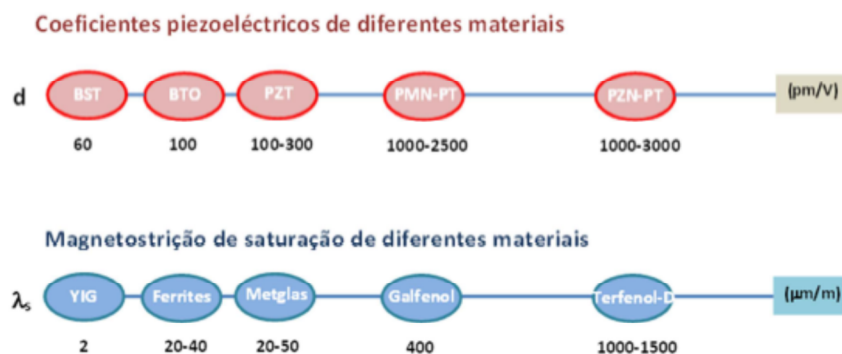


Figura 2.13 - Ilustração com os valores de piezoelectricidade e magnetostritividade para diversos materiais. [15]

No desenvolvimento de materiais compósitos, a geometria de acoplamento das fases pode assumir diversas configurações. O conceito de conectividade, proposto por Newnham, permite descrever a estrutura compósita de duas fases, usando as notações de 0-3, 1-3, 2-2. Na notação, os números denotam a dimensão da conexão de um material no outro. Por exemplo, 0-3 significa que existem partículas (dimensão 0) dentro do outro material (dimensão 3). No caso de 1-3, existem pilares de um material dentro do outro e para 2-2 significa que os materiais conectam-se por superfícies (dimensão 2).[2]

A Figura 2.14 ilustra o conceito descrito:

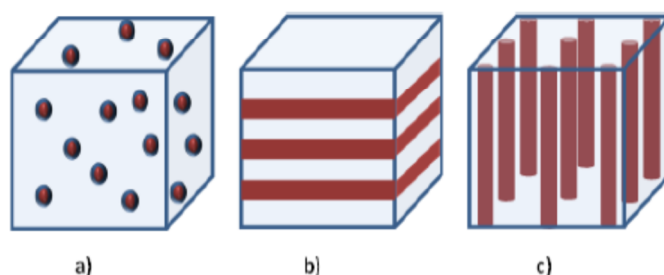


Figura 2.14 - Esquema representativo das principais estruturas de combinação das fases. a) 0-3, b) 2-2 e c) 1-3.[2]

Os materiais multiferróicos magnetoelétricos têm sido foco de interesse devido às suas potenciais aplicações como sensores de campo magnético, filtros, osciladores, dispositivos sintonizáveis, transdutores, assim como memórias.[15], [17], [18]

Uma aplicação potencial importante é a possibilidade do fabrico de memórias de bits de 4-estados e a possibilidade de controlar a memória magnética como uma diferença de potencial ao invés de uma campo magnético gerado por corrente elétrica, possibilitando uma tecnologia de armazenamento de informação mais rápida, pequena e mais eficiente energeticamente.[1]

Dielétricos são materiais que possuem uma resistividade bastante elevada, apresentando uma polarização elétrica quando sujeitos a um campo elétrico externo. Esta polarização elétrica resulta da deslocação local relativa de cargas positivas e negativas, formando dípolos elétricos em resposta ao campo elétrico externo aplicado [2], [19]. Esta capacidade dos dielétricos, faz com que se manifeste macroscopicamente num aumento da capacidade de um condensador quando preenchido por um destes materiais. A

polarização é, portanto, dependente do campo elétrico aplicado, e em regime linear, dada pela seguinte equação:

$$P = N\alpha E \quad (12)$$

Onde N é o número de dipolos por unidade de volume e α é a polarizabilidade [20].

Os dielétricos possuem uma diversidade de mecanismos de polarização.

2.5 Mecanismos de Polarização em Materiais Dielétricos

Os principais mecanismos de polarização num material dielétrico são os seguintes:

1. Polarização eletrônica;
2. Polarização atômica ou iônica;
3. Polarização orientacional;
4. Polarização espontânea;
5. Polarização de cargas espaciais.

A Figura 2.15 ilustra os diferentes mecanismos.

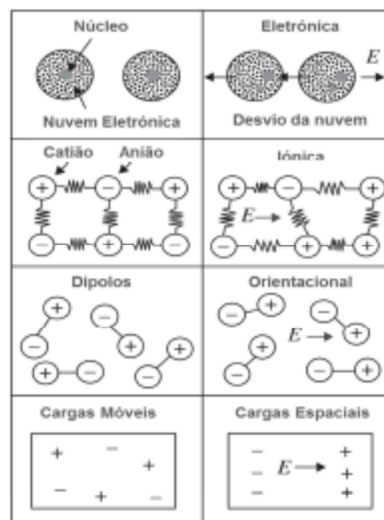


Figura 2.15 - Representação esquemática dos diferentes mecanismos de polarização. Adaptado de [81]

A polarização eletrônica resulta da deslocação das nuvens eletrônicas nos átomos e nas moléculas.

A polarização atômica ou iônica deve-se à deslocação de uns iões relativamente a outros. Este mecanismo provoca uma distorção nos modos normais de vibração da rede (fonões), muitas vezes também chamada de polarização vibracional.

Nos materiais constituídos por moléculas com dipolo permanente, a aplicação do campo elétrico externo provoca uma reorientação dos dipolos na direção do campo. Este tipo de mecanismo chama-se de polarização orientacional.

Em materiais ferroelétricos, onde existe uma polarização permanente, há uma contribuição da deslocação dos iões positivos em relação aos iões negativos dentro da célula unitária. Nestes materiais, os dipolos são reversíveis sob a ação de um campo elétrico externo e portanto, contribuem para a polarização do dielétrico em questão. Este mecanismo é chamado de polarização espontânea.

Em dielétricos não ideais, há cargas aprisionadas em defeitos do material. Estas cargas movem-se localmente e, portanto, têm uma contribuição para a polarização total. Esta contribuição dá-se pelo nome de polarização de cargas espaciais. [2], [19]

A polarizabilidade α , vai então ser a soma de todas as contribuições dos diferentes mecanismos de polarização:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_0 + \alpha_s + \alpha_{ce} \quad (13)$$

Para um dielétrico linear:

$$D = \varepsilon E, \quad (14)$$

onde ε é a permissividade do material dielétrico.

Do ponto de vista microscópico,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + N\alpha \quad (15)$$

Usando a equação (1), obtém-se

$$\varepsilon E = \varepsilon_0 E + P \Leftrightarrow P = \varepsilon E - \varepsilon_0 E \quad (16)$$

Pode-se definir ainda uma permissividade relativa como:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \left(1 + \frac{N\alpha}{\varepsilon_0}\right) = 1 + \chi \quad (17)$$

Onde χ é a suscetibilidade elétrica.

Assim, o deslocamento elétrico D , pode ser expresso da seguinte forma em relação ao campo elétrico E e à polarização P :

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (18)$$

2.6 Propriedades Dielétricas Sob a Ação de um Campo Elétrico Alternado (AC)

Já vimos na secção anterior, que vários tipos de polarização estavam presentes na resposta do dielétrico a um campo externo. No entanto, os diferentes mecanismos de polarização têm diferentes tempos de resposta em relação a um campo externo alternado e para certas frequências de campo externo, certos mecanismos não vão conseguir contribuir para a polarização do dielétrico. Sendo assim, é esperado que a polarização do dielétrico diminua com o aumento da frequência. A Figura 2.16 mostra os vários tempos de resposta dos vários mecanismos e a sua contribuição para a polarização.

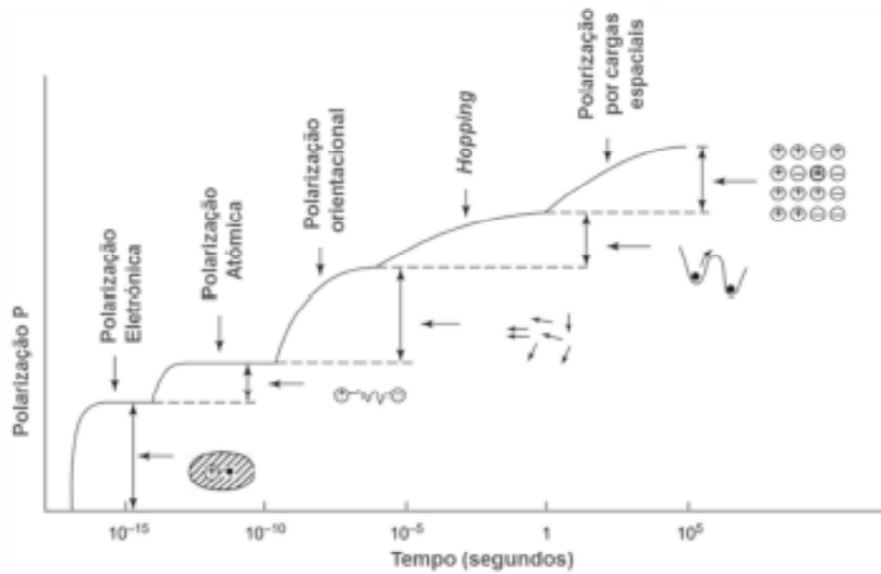


Figura 2.16 - Relação entre a Polarização (P) e o Período (T) do campo elétrico aplicado, onde é possível observar as contribuições dos diferentes mecanismos. Adaptado de [19]

É de notar que a polarização (P) aumenta com o aumento do período (T) do campo aplicado, por isso diminuindo com o aumento da frequência (f).

Para o caso da polarização eletrônica e atômica, os tempos característicos chamam-se tempos de ressonância, estando associadas frequências de vibração do sistema. Já no caso da polarização orientacional ou movimento de cargas, aos tempos característicos, dá-se o nome de tempos de relaxação [19].

Nesta análise não são considerados os dielétricos ferroelétricos. Estes possuem uma polarização espontânea e reversível, e serão tratados posteriormente de forma isolada e em maior detalhe.

Como para os diferentes mecanismos de polarização, o mecanismo leva tempo a responder ao campo alternado aplicado, sob a forma:

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (19)$$

O deslocamento elétrico vai sofrer uma diferença de fase em relação à frequência (ω).

$$D(t) = D_0 e^{i(\omega t - \delta(\omega))} \quad (20)$$

onde δ corresponde à diferença de fase, também dependente de ω , entre o campo externo aplicado e o deslocamento elétrico.

Para um material dielétrico linear, no espaço das frequências:

$$D(\omega) = \varepsilon(\omega)E(\omega) \Leftrightarrow \varepsilon(\omega) = \frac{D_0}{E_0} e^{-i\delta(\omega)} \Leftrightarrow \varepsilon(\omega) = \frac{D_0}{E_0} \cos(\delta(\omega)) - i \frac{D_0}{E_0} \sin(\delta(\omega)) \quad (21)$$

Assim, define-se $\varepsilon(\omega)$ como uma grandeza complexa:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (22)$$

$$\text{Onde } \varepsilon'(\omega) = \frac{D_0}{E_0} \cos(\delta(\omega)) \text{ e } \varepsilon''(\omega) = \frac{D_0}{E_0} \sin(\delta(\omega)).$$

Define-se então:

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan \delta \quad (23)$$

Por considerações termodinâmicas, é possível demonstrar que a potência dissipada pelo dielétrico é proporcional a $\tan \delta$, e por esta razão, denomina-se tipicamente $\tan \delta$ como as perdas do sistema.

Para além da componente capacitiva, um condensador real composto por um dielétrico, tem também uma componente resistiva relacionada com a condutividade DC do dielétrico. O circuito equivalente é um condensador em paralelo com a resistência R. Sendo assim, a densidade de corrente elétrica J é definida como:

$$J = J_R + \frac{dD}{dt} = J_R + \hat{\varepsilon} \frac{dE}{dt} \quad (24)$$

onde $\hat{\varepsilon}$ representa a constante dielétrica complexa do condensador e J_R a densidade de corrente elétrica associada à resistência R.

Pela lei de Ohm:

$$J_R = \sigma E \quad (25)$$

Com σ a condutividade DC.

Então:

$$J = \sigma E + (\varepsilon' - i\varepsilon'')i\omega E \quad (26)$$

Portanto, num dielétrico não-ideal, a constante dielétrica complexa terá uma contribuição da condutividade DC:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon' - i \left(\varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega} \right) \quad (27)$$

2.7 Polarização Orientacional

Desprezando a contribuição da polarização por cargas espaciais (P_{ce}), a polarização total num dielétrico (não-ferroelétrico) é descrita pela seguinte soma:

$$P = P_e + P_\alpha + P_0 \quad (28)$$

A polarização eletrônica e atômica são várias ordens de grandeza mais rápidas a responder ao campo elétrico alternado aplicado em comparação com a polarização orientacional. Portanto, pode-se definir:

$$P = P_\infty + P_0 = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)E + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E \quad (29)$$

com ε_∞ a constante dielétrica para frequências muito elevadas, ε_0 a permissividade no vazio e ε_s a constante dielétrica para frequência do campo elétrico aplicado zero.

Considerando que quando o campo elétrico externo é retirado, a taxa de despolarização é proporcional à própria polarização, tem-se:

$$\frac{dP_0}{dt} = -\frac{P_0(t)}{\tau_0} \quad (30)$$

onde τ_0 o tempo de relaxação.

A solução a esta equação, para a despolarização, com condição de fronteira $P_0 = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E$ é:

$$P_0(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (31)$$

Para a polarização:

$$P_0(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_0}} \right) \quad (32)$$

Fazendo a convolução da despolarização e do campo elétrico alternado, e usando a equação $P = (\hat{\varepsilon} - 1)\varepsilon_0 E$, chega-se ao resultado para a constante dielétrica de:

$$\varepsilon = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + i\omega\tau_0} \quad (33)$$

Esta equação designa-se por equação de Debye.

No entanto, pode existir não um tempo de relaxação, mas uma distribuição deles, e portanto, baseado em considerações empíricas, Cole-Cole introduziram um fator α que permite considerar uma distribuição de tempos de relaxação da seguinte forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{(1 + i\omega\tau_0)^\alpha} \quad (34)$$

onde α varia entre 0 e 1. Para $\alpha=1$, recupera-se a equação de Debye. [2], [19]

Extraindo a parte real da permissividade, obtém-se:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \left(1 + (\omega\tau)^{\alpha} \operatorname{sen} \left(1 - \frac{\alpha\pi}{2} \right) \right)}{1 + 2(\omega\tau)^{\alpha} + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (35)$$

E a parte imaginária:

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \left((\omega\tau)^{\alpha} \cos \left(1 - \frac{\alpha\pi}{2} \right) \right)}{1 + 2(\omega\tau)^{\alpha} + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (36)$$

Conjugando as duas equações, obtém-se:

$$\left[\varepsilon'' + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{\tan \left((1-\alpha) \frac{\pi}{2} \right)}{2} \right]^2 + \left[\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2} \right]^2 = \left[\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2 \cos \left((1-\alpha) \frac{\pi}{2} \right)} \right]^2 \quad (37)$$

Onde os parâmetros da circunferência são:

$$R = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2 \cos \left((1-\alpha) \frac{\pi}{2} \right)}; x_0 = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2}; y_0 = -\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \tan \left((1-\alpha) \frac{\pi}{2} \right)}{2} \quad (38)$$

Hamviliak e Negami expandiram a equação 23, para tomar em conta uma distribuição de tempos de relaxação assimétrica, resultando numa curva ε'' vs ε' com a forma de uma semicircunferência distorcida (assimétrica).[21], [22]

Para isso, incluíram um termo extra (β) na equação 23, da seguinte forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha})^{\beta}} \quad (39)$$

2.8 Materiais utilizados

2.8.1 BCZT

$$[0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3) - 0.5[Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3]]$$

O material usado neste trabalho foi o BCZT, que em termos estruturais é muito similar ao BaTiO₃. Por esta razão, investigar-se-á primeiramente as propriedades do BTO, já que é um material bastante estudado, e posteriormente passar-se-á para o BCZT propriamente dito, retendo as propriedades estudadas para o BTO.

BTO (BaTiO₃) – Titanato de Bário

O titanato de bário é um óxido ferroelétrico à temperatura ambiente que foi pela primeira vez sintetizado nos anos 1940 e desde então, tem sido foco de interesse devido às suas excelentes propriedades piezoelétricas e ferroelétricas [23].

Quando à sua piezoelectricidade à temperatura ambiente, apresenta um coeficiente $d_{33} = 85.6 pC/N$ [32], e uma polarização espontânea de $P_s = 26 \mu C/m^2$. [2]

Possui uma estrutura cristalina do tipo perovskite (ABO₃), numa estrutura cúbica com A a representar os iões metálicos divalentes Ba²⁺, B a representar os iões metálicos tetravalentes Ti⁴⁺. Os iões Ba²⁺ encontram-se nos vértices da estrutura cúbica, os oxigénios no centro das faces e o ião Ti⁴⁺ no centro do cubo, como se mostra na Figura 2.17.

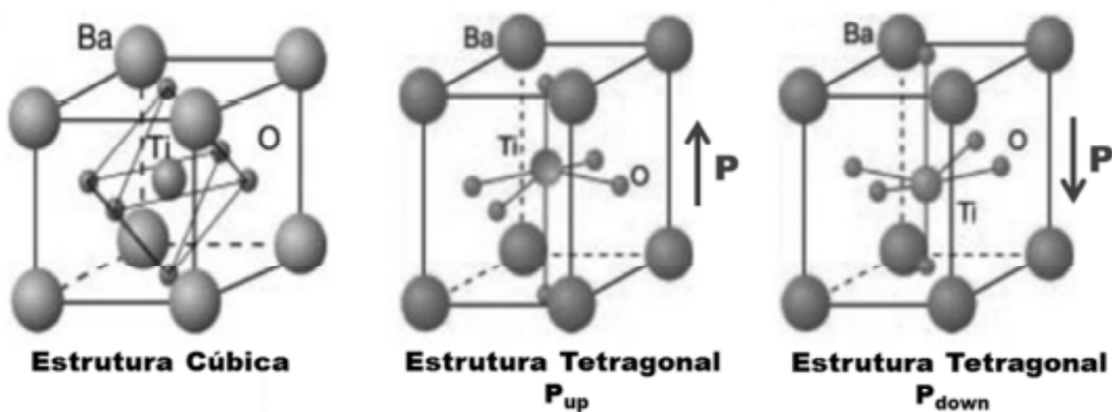


Figura 2.17 - Esquema representativo da estrutura do BaTiO₃ na estrutura cúbica ($T > 403K$), e na estrutura tetragonal ($278 < T < 403K$). É ainda representado duas polarizações elétricas opostas que depende da posição do ião Ti⁴⁺. [Adaptado de [24]]

Para temperaturas entre 403K e 1705K, o BaTiO₃ apresenta uma estrutura cúbica $m\bar{3}m$, com parâmetro de rede $a = 4.027 \text{ \AA}$. Quando a temperatura desce os 403K, o titanato de

bário sofre uma transição de fase para a fase tetragonal onde os iões de Ti^{4+} sofrem um deslocamento em relação aos iões de oxigénio. Esta deformação da estrutura ocorre segundo a direcção (100). Na estrutura tetragonal 4mm, os parâmetros de rede associados são $a = 3.994\text{\AA}$ e $c = 4.038\text{\AA}$. Esta deslocação de cargas positivas em relação às negativas gera um dipolo eléctrico permanente. No caso do BaTiO_3 , este dipolo eléctrico pode ser invertido sob a acção de um campo eléctrico externo, dando-lhe a propriedade de ferroeletricidade. [25]

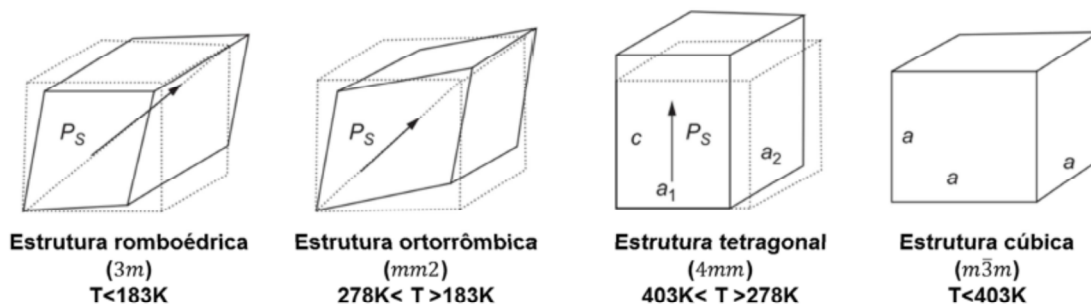


Figura 2.18 - Esquema representativo das diferentes estruturas para as diferentes fases do BaTiO_3 , em função da temperatura. Adaptado de [19]

Como se observa pela Figura 2.18, para temperaturas inferiores a 278K, o BaTiO_3 transita da fase tetragonal para a fase ortorrômbica $mm2$, sob uma deformação segundo a direcção (110). E ainda, para temperaturas menores que 183K, o BaTiO_3 sofre uma transição da fase ortorrômbica para a fase romboédrica $3m$, uma deformação na direcção (111). As direcções e deformação face à estrutura cúbica correspondem às direcções do dipolo permanente.

No lado oposto, para temperaturas superiores a 1705K, o titanato de bário sofre uma transição da fase cúbica para a fase hexagonal, onde a 1898K sofre uma outra transição de fase, neste caso para a fase líquida. O ponto de fusão do titanato de bário é portanto de 1898K.[26]

Quanto à polarização espontânea do BaTiO_3 , ela verifica-se para temperaturas inferiores a 403K e é dependente da estrutura do cristal. A Figura 2.19 mostra a dependência da polarização com a temperatura. É possível verificar que a polarização na fase tetragonal sofre uma diminuição para zero abrupta quando chega aos 403K, classificando-a como transição de primeira ordem.

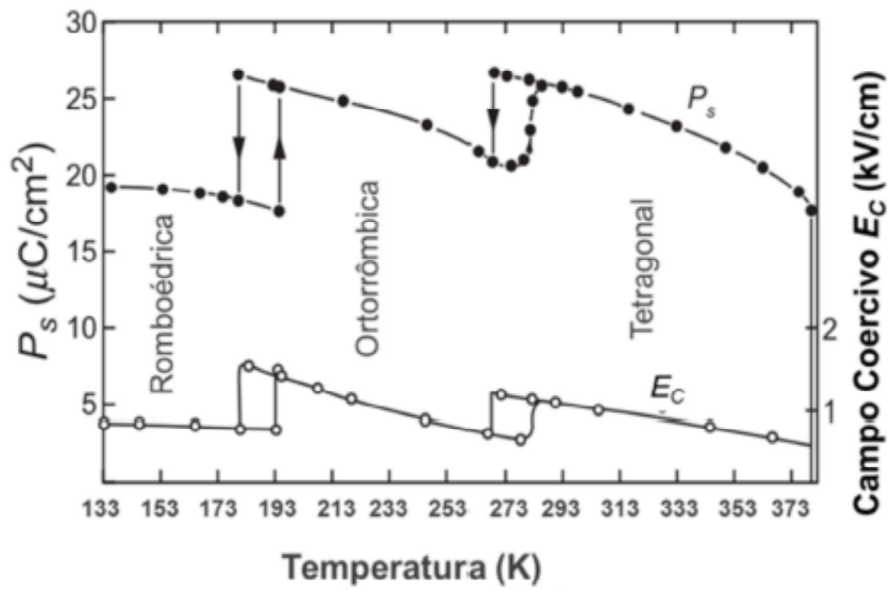


Figura 2.19 - Dependência da polarização espontânea (P_s) e do campo Coercivo (E_c), em função da temperatura para um monocristal de BaTiO_3 . [19]

No caso da constante dielétrica relativa, a Figura 2.20 ilustra a dependência desta com a temperatura para um monocristal monodomínio de titanato de bário. Assim, para o material monocristal, a constante dielétrica relativa chega a atingir valores de 10000 na transição entre a fase tetragonal e a cúbica.

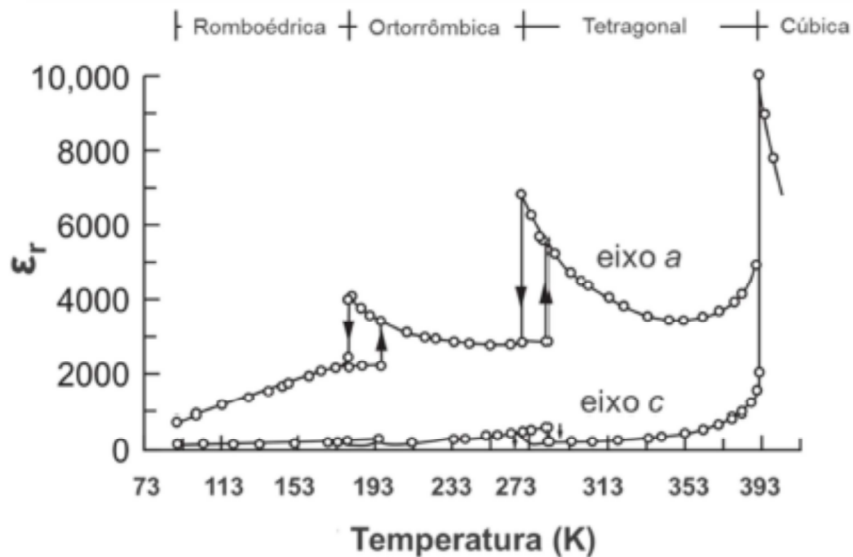


Figura 2.20 - Dependência da constante dielétrica relativa (ϵ_r) em função da temperatura para um monocristal monodomínio de BaTiO_3 . [19]

As estruturas das fases do BaTiO_3 não dependem apenas da temperatura. Tensões mecânicas e o tamanho dos grãos vão contribuir de forma importante para o diagrama de fases. Experimentalmente, observa-se que o tamanho de grão tem influência significativa na temperatura de Curie (T_c). Valores de tamanho de grão na ordem dos 100nm produzem valores de T_c de 380K [27]. No entanto, no caso de estruturas cristalinas, a constante dielétrica relativa tem um máximo à temperatura ambiente, para tamanhos de grão na ordem dos 1 μm . [28][29][30][31][32][33] Para tamanhos de grão de dimensões entre 10 e 30 nm, a ferroeletricidade desaparece [34].

Este processo permanece em debate, com várias explicações tendo sido propostas, como por exemplo, uma origem intrínseca relacionada com a ferroeletricidade [35][36], efeito de despolarização [37], relaxamento de tensões mecânicas devido à distorção ferroelétrica em grãos monodomínio [38][28][39], tensão superficial [40] ou ainda a formação de uma estrutura compósita de BaTiO_3 , onde a fronteira dos grãos permanecem na fase cúbica, com núcleo ferroelétrico [36][41].

Na figura 14, está representada a estrutura cristalina do BaTiO_3 em função da temperatura e do tamanho de grão. Verifica-se a existência de 2 pontos triplos e também que para tamanhos de grão inferiores a sensivelmente 13nm, as fases tetragonal e ortorrômbica desaparecem.

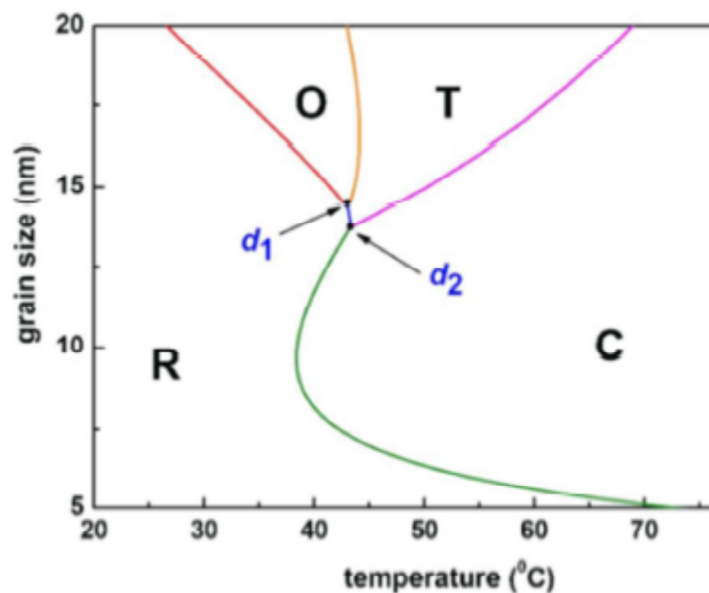


Figura 2.21 - Diagrama de fases para o titanato de bário em função do tamanho de grão e da temperatura, usando o modelo de Ginsburg-Landau-Devonshire, onde se consideram as tensões mecânicas internas resultantes da distorção ferroelétrica não relaxada por uma estrutura de domínios. [39]

A Tabela 1 é composta pelas principais propriedades do titanato de bário usadas no estudo de difusão de calor no material.

Tabela 1 - Algumas propriedades do titanato de bário, úteis para o estudo da difusão de calor neste material onde κ é a constante de difusibilidade térmica, ρ é a densidade, C_P é a capacidade calorífica, e K é a constante de condutividade térmica. [42]

κ	1.1 mm ² /s
ρ	5.9 g/cm ³
C_P	0.4 J/(g.K)
K	2.7 W/(m.K)

BCZT

O BCZT é um material, cuja estrutura cristalina é similar ao BaTiO₃. Como se pode verificar pela fórmula química do material, há uma substituição parcial dos iões Ba²⁺ pelos iões Ca²⁺, e dos iões Ti⁴⁺ por iões Zr⁴⁺.

Este material é utilizado neste trabalho, devido às suas propriedades melhoradas em comparações com o BaTiO₃. Demonstra uma alta constante dielétrica, perdas baixas da ordem dos 0.001 e um coeficiente piroelétrico de $6 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$. [3] Quanto à piezoeletricidade, foram observados coeficientes de voltagem piezoelétrica de

$$g_{33} = 15.3 \times 10^{-3} \text{ VmN}^{-1} \text{ [53,54]} \left(g_{33} = \frac{d_{33}}{\varepsilon} \times 10^{-3} \text{ VmN}^{-1} \right) \text{ e } d_{33} \text{ da ordem dos } 600 \text{ pC/N}$$

[3][43][44]. A transição da fase cúbica para a fase tetragonal foi observada a uma temperatura de 360K.

2.8.2 MetGlas 2826 MB

Na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** encontra-se representada o espectro de difração de raios-x para o metglas 2826MB.

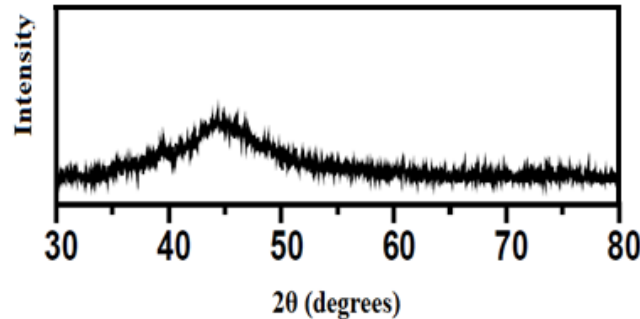


Figura 2.22 - Espectro de difração de raios-X para o metglas 2826 MB. Adaptado de [45]

Metglas é um material amorfo magnético. Apresenta valores bastante baixos de perda magnética (baixa histerese), uma elevada magnetostricção de saturação a campos aplicados baixos, baixa anisotropia magnética e coercividade. Além disso, é de simples fabricação e barato. É produzido através do arrefecimento ultrarrápido de ligas fundidas constituídas por ferro, níquel, fósforo, boro, etc. [46]

A temperatura de cristalização encontra-se nos 450°C.

O interesse do Metglas neste trabalho prende-se com o facto de ser um material com elevada magnetostricção de saturação.

Magnetostricção

A magnetostricção é um fenómeno segundo o qual o material sofre uma deformação mecânica no processo de magnetização. Define-se o fator de magnetostricção λ , como:

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} \quad (40)$$

Onde Δl é a variação do comprimento do material, e l é o comprimento inicial do mesmo.

[15] Os materiais magnetostritivos assumem valores de λ tipicamente na ordem dos 10^{-5} . A Figura 2.23 relaciona a deformação (λ) com o campo elétrico aplicado (H).

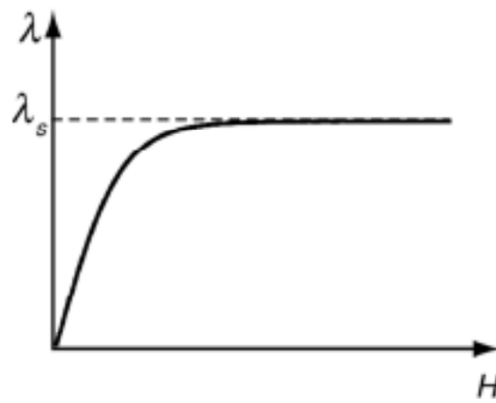


Figura 2.23 - Gráfico que relaciona a deformação (λ) com o campo magnético aplicado (H).[47]

onde λ_s é a deformação de saturação. O valor de λ_s para o Metglas encontra-se na ordem dos $20 - 50 \times 10^{-5}$.

3 Técnicas Experimentais de Produção

Neste trabalho, foi utilizado o laser em duas técnicas de produção de filmes distintas: recozimento laser e ablação laser.

3.1 Ablação Laser

O processo de deposição é principalmente composto por 3 partes repetidas a uma frequência normalmente na ordem dos 1-10Hz:

- Vaporização do material do alvo;
- Transporte da pluma do material;
- Deposição das partículas no substrato e crescimento do filme.

3.1.1 Vaporização do material do alvo

Quando o pulso laser atinge o alvo, gera um aumento da temperatura, no que resulta uma fusão e vaporização do material. Este processo vai depender de uma série de fatores, tanto das propriedades do pulso incidente, como do material do alvo. A equação que descreve a difusão térmica (equação do calor) no alvo para uma dimensão (z) é a seguinte:

$$c\rho \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = I(z,t)\alpha + \frac{\partial}{\partial z} \left(k(T) \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \right) \quad (41)$$

onde c é a capacidade calorífica, ρ é a densidade, k a condutividade térmica e α o coeficiente de absorção do material. $I(z,t)$ é o perfil de intensidade do pulso laser e $T(z,t)$ é o perfil da temperatura. [2][48][49][50]

Durante a interação entre o pulso laser e o material, a energia vai difundir sob a forma de calor ao longo do material do alvo. A profundidade de penetração térmica (L) é dada por

$L = \sqrt{2D\tau}$, onde D é o coeficiente de difusão térmica $\left(D = \frac{\kappa}{c\rho} \right)$ e τ é a duração do pulso

laser. [51]

A figura 17 mostra o processo de ablação laser. Numa primeira fase, há fusão e vaporização da superfície do material do alvo. A área escura representa o material fundido, enquanto as setas representam o material vaporizado. À medida que o material se vai vaporizando, a pluma é formada e interage com o pulso absorvendo mais energia. Finalmente, o aquecimento pára e o material começa a solidificar na superfície do alvo.

[48]

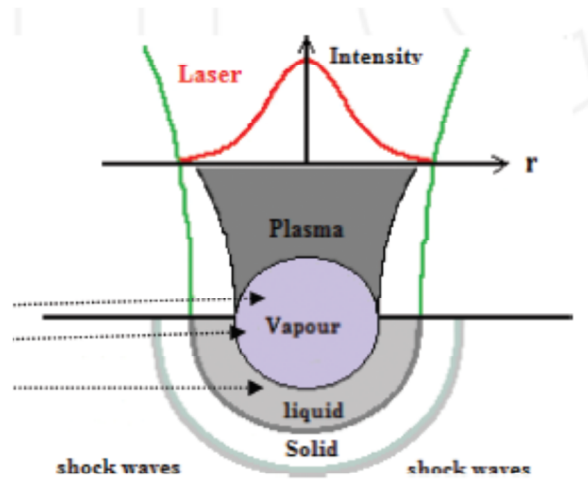


Figura 3.1 - Representação esquemática da interação do pulso laser com a superfície do alvo.[51]

3.1.2 Transporte da pluma do material

A pluma formada pela interação entre o laser e o alvo é constituída por todos os iões constituídos do material alvo, num processo estequiométrico, devido à natureza explosiva do processo. Durante a irradiação da superfície do alvo, a pluma propaga-se à volta de 30-100 μ m. [52] Devido às altas temperaturas atingidas, e à natureza direcionada do processo, considera-se que a sua propagação é unidimensional na primeira fase deste processo. [52][50] Uma vez terminado o pulso laser, a expansão da pluma pode ser considerada adiabática. Nessa situação, a distribuição de velocidades das partículas segue uma distribuição de Maxwell deslocada com a velocidade μ : [53]

$$f(v_z)dv_z = Nv_z e^{-\frac{m}{2k_B T}[(v_z - \mu)^2]} dv_z \quad (42)$$

com m a massa da partícula, k_B a constante de Boltzman e T a temperatura.

O transporte de partículas tem um regime tridimensional, dando origem a uma distribuição angular $f(\theta)$ que pode ser aproximada como uma lei de potência do cosseno $f(\theta) = \cos^p \theta$, com $8 < p < 12$. [54] A distribuição angular $f(\theta)$ dará origem a uma distribuição de incidência no filme, resultando num perfil de espessura com a forma:

$$D(\theta) = \frac{N'_{CP}}{h^2} \cos^{p+3} \theta \quad (43)$$

com h sendo a distância do filme ao substrato, N'_{CP} uma constante de normalização e θ o ângulo em relação à normal à superfície.

Na presença de um gás na câmara, a velocidade das partículas é diminuída e eventualmente, a pluma pára. [52][55] É possível observar a pluma brilhante resultante da colisão das partículas com os átomos do gás.

3.1.3 Crescimento do filme

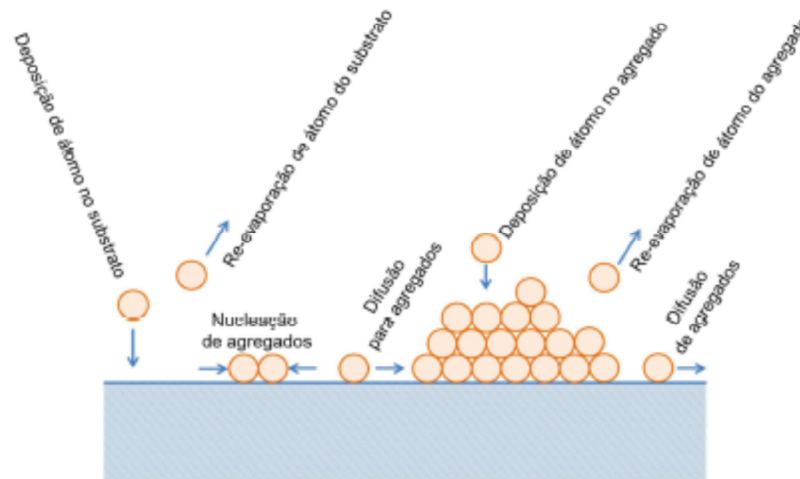


Figura 3.2 - Esquema representativo dos diferentes mecanismos de deposição e crescimento do filme no substrato. Adaptado de [82]

A deposição das partículas da pluma na superfície do substrato envolve vários mecanismos. A Figura 3.2 pretende esquematizar os principais mecanismos envolvidos na deposição. É nesta fase que ocorre a chegada das partículas, a difusão pela superfície do substrato, a ligação química entre as partículas e por fim a formação e crescimento do filme. A relação entre a probabilidade de cada um destes processos é determinada por uma série de fatores, como a energia cinética das partículas da pluma, a temperatura do substrato e a probabilidade de nucleação.

Uma maior temperatura do substrato e uma taxa de deposição mais baixa favorece o crescimento epitaxial do filme, já que as partículas terão mais tempo e maior energia para se difundirem para sítios da rede de maior equilíbrio. Pelo contrário, temperaturas mais baixas e maior taxa de deposição são favoráveis ao crescimento amorfo do material. [54] Em geral, uma maior fluência produz uma ejeção de partículas maior, levando a que a energia cinética das partículas da pluma seja maior e assim, cheguem ao substrato mais energéticas, contribuindo para um crescimento mais epitaxial. No entanto, fluências

elevadas levam a que a pluma absorva a radiação e assim blinde o material do alvo, reduzindo a ablação. [56]

Importante no processo de crescimento do filme é também a energia de coesão entre átomos do filme e do substrato. A Figura 3.3 mostra os vários modos de crescimento do filme:

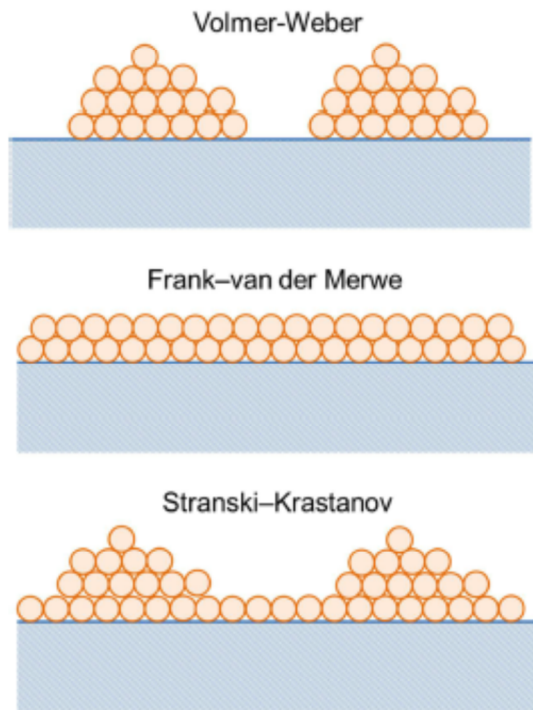


Figura 3.3 - Modos de crescimento de um filme. Adaptado de [82]

a) Crescimento por ilhas (Volmer-Weber), devido à maior energia de coesão entre os átomos do filme em relação aos átomos do substrato;

b) Crescimento bidimensional (Frank-Van der Merwe), devido à maior energia de coesão entre os átomos do filme e do substrato em comparação com a energia de coesão intratômica. Formam-se sucessivas camadas monoatômicas como resultado deste crescimento;

c) Crescimento misto (Stranski-Krastanov), onde a energia de coesão diminui à medida que o filme vai sendo depositado. O crescimento inicial é bidimensional, tornando-se tridimensional

para várias camadas de filme depositado.

A pressão dos gases também tem influência na deposição do filme. Neste caso, uma distinção importante é de notar: há dois tipos de pressão envolvidos, uma a pressão-base e outra a pressão de trabalho. A pressão-base é a pressão de fundo, resultante do vácuo que se produziu e está relacionada com a taxa de impurezas que são incluídas no crescimento do filme. A Figura 3.4 relaciona a pressão-base com a taxa de deposição de impurezas no filme:

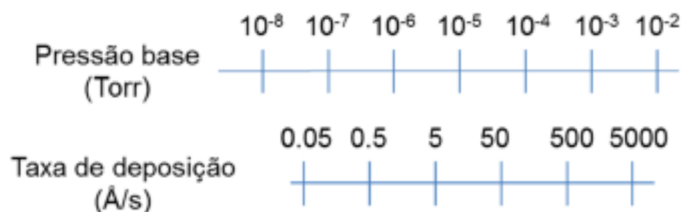


Figura 3.4 - Relação entre a pressão base e a taxa de deposição das impurezas. Adaptado de [82]

Em relação à pressão de trabalho, ela resulta da necessidade de incluir um gás no processo de deposição devido à estequiometria necessária para a formação do filme, como por exemplo o O_2 . A introdução deste gás também traz implicações para o crescimento do filme, já que diminui a velocidade das partículas da pluma, resultando numa taxa de deposição mais baixa. [2]

A distância do alvo ao substrato é um outro fator importante na taxa de deposição. Tipicamente, usam-se distâncias entre 5-15 cm. Distâncias pequenas garantem uma maior taxa de deposição, mas comprometendo a sua homogeneidade.

3.1.4 Vantagens e Desvantagens

A técnica de deposição por ablação laser tem várias vantagens e desvantagens.

Entre as vantagens, destacam-se:

- A flexibilidade no comprimento de onda e na fluência que permite que seja possível fazer ablação com praticamente qualquer material ou conjunto de materiais;
- O laser não faz parte do sistema de vácuo, portanto dando liberdade na configuração da ablação;
- Permite um controle preciso sobre a taxa de crescimento do filme;
- A transferência coerente da composição do alvo para o filme em materiais com estequiometrias complexas com múltiplos elementos;
- A moderação da energia cinética dos materiais evaporados de forma a controlar as propriedades de crescimento e de modos do crescimento do filme.

Quanto às desvantagens, contam-se:

- A elevada energia cinética de alguns materiais na pluma pode provocar repulverização e assim defeitos no substrato e no filme;
- Uma distribuição heterogénea da energia do pulso laser dá origem a um perfil de energia heterogéneo e uma distribuição energética angular na pluma;
- Elementos leves, como o oxigénio e o lítio têm diferentes velocidades de expansão e distribuição angulares na pluma, comparado aos elementos mais pesados. [57]

3.1.5 Equipamento utilizado

A deposição dos filmes finos foi realizada no laboratório de filmes finos do Centro de Física da Universidade do Minho. A Figura 3.5 mostram a câmara de vácuo utilizada:

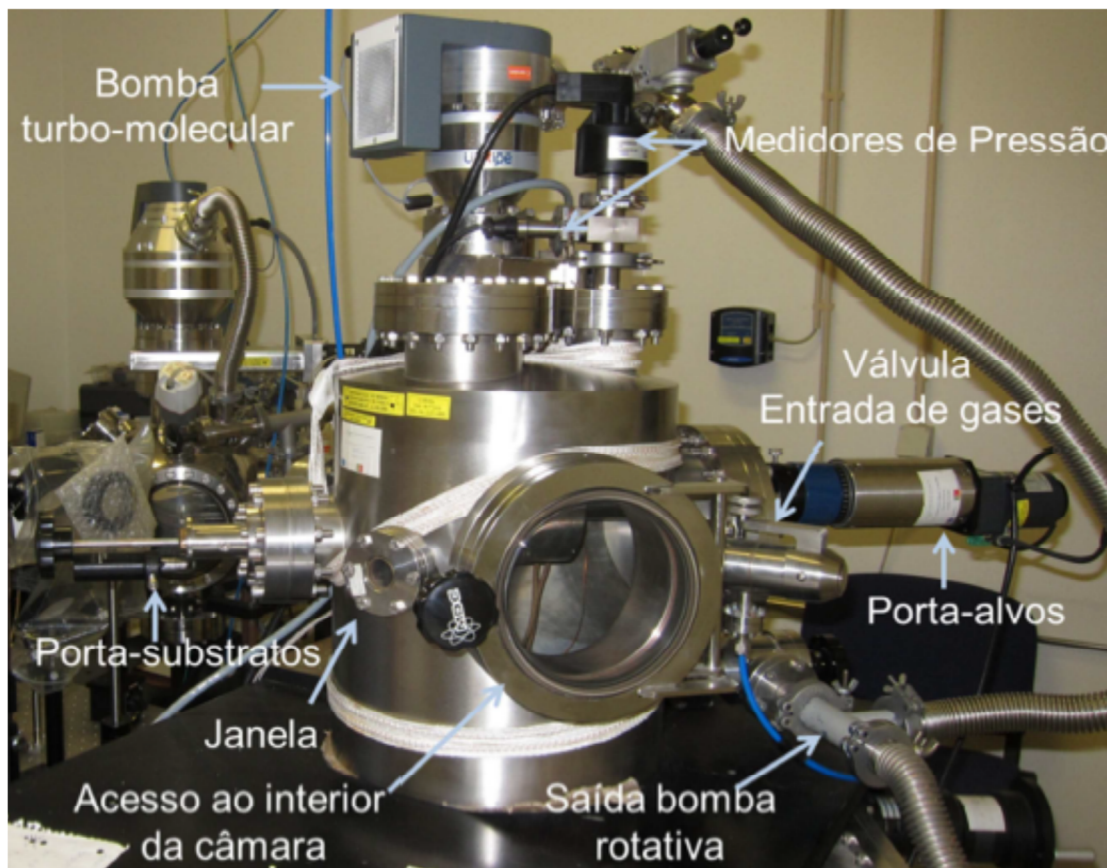


Figura 3.5 - Câmara de vácuo utilizada na deposição de filmes por ablação laser.

A câmara de vácuo é cilíndrica em aço inoxidável com 30 cm de diâmetro. Esta permite realizar deposições em alto vácuo, possuindo duas bombas de vácuo. Uma bomba rotativa (Alcatel Pascal 2010 I) que possibilita pressões da ordem dos $2 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ e uma outra bomba turbomolecular (Alcatel ADP80) com capacidade para atingir pressões da ordem dos 10^{-9} mbar . A pressão na câmara é controlada por dois medidores, sendo um deles o medidor Pirani (AML PGC1) e o medidor Penning (MKS 943) que permite medir pressões entre 1×10^{-3} e 10 mbar , e 1×10^{-3} e $1 \times 10^{-11} \text{ mbar}$, respetivamente. A câmara de deposição tem ainda uma entrada de gás, controlada por uma agulha que possibilita a entrada de 3 gases (O_2 , N_2 e Ar).

No interior da câmara encontram-se um porta-alvos e um porta-substratos acoplado a um forno resistivo. O porta-alvos permite a rotação contínua e constante do alvo durante a

deposição. Quanto ao porta-substratos, é constituído por um forno resistivo e um termopar.

O substrato é colado ao porta-substratos usando tinta de prata, sobre uma placa metálica, junto ao termopar. É ainda possível controlar a distância do substrato ao alvo movendo o porta-substratos pelo exterior da câmara.

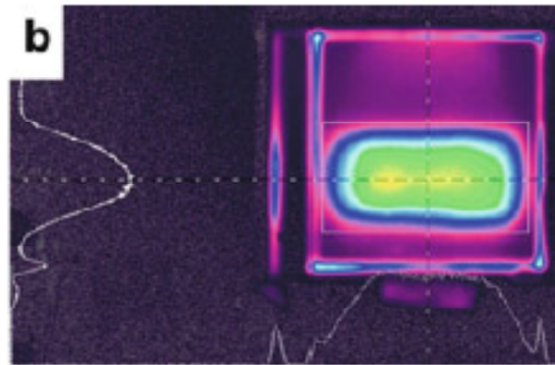


Figura 3.6 - Perfil horizontal e vertical do feixe num laser KrF com $\lambda = 248\text{nm}$. [57]

O laser utilizado é um laser excímeros KrF (Lambda Physik LPXpro 210), com $\lambda = 248\text{nm}$ e duração de pulso de 25ns. A Figura 3.6 mostra o perfil da intensidade do pulso para o laser descrito. Um conjunto de espelhos e uma lente focam o feixe de laser no alvo a 45° com a normal através de uma janela de sílica.

3.2 Recozimento Laser

A técnica de produção por recozimento laser usa o laser para provocar recozimento, fazendo-se incidir a radiação laser na superfície do material, tipicamente com elevadas taxas de aquecimento da superfície. O equipamento necessário cinge-se a um conjunto de espelhos de forma a direccionar a radiação na superfície do material onde se pretende que o recozimento seja realizado, podendo ser sob condições atmosféricas (ar livre). [58] A Figura 3.7 mostra a distribuição de temperatura numa amostra sujeita a recozimento por laser.

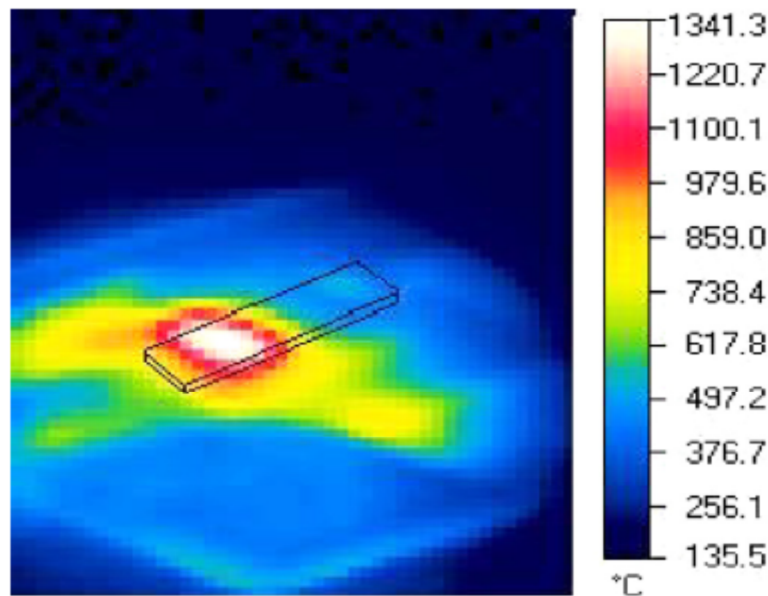


Figura 3.7 - Imagem infravermelha da variação da temperatura durante o processo de recozimento laser. O rectângulo é a representação esquemática da amostra.[59]

De particular interesse desta técnica, encontra-se a sua utilização para aquecer as camadas ferroelétricas à superfície, enquanto outras camadas sensíveis permanecem a uma temperatura não muito alta de forma a não provocar alterações nas suas estruturas. Assim, uma camada de material ferroelétrico pode ser depositada a temperaturas baixas e posteriormente recozido usando esta técnica, evitando alterações à estrutura do substrato. [60]

Escolhendo características do pulso laser (comprimento de onda e fluência do pulso) de forma a que a camada ferroelétrica absorva a radiação e impedindo a difusão excessiva de calor para as camadas do material do substrato, é possível que a camada ferroelétrica seja aquecida preferencialmente e se obtenham as alterações pretendidas. [60]

É, por isso, necessário usar fluências que possibilitem as alterações na camada ferroelétrica. Fluências de ablação situam-se acima de $0.1\text{J}/\text{cm}^2$. [61]

Como o problema é obter informação do comportamento da temperatura ao longo da amostra, são então estudadas a absorção de radiação laser e a difusão de calor. Cálculos simples mostram que no tempo envolvido no processo, perdas de calor da superfície por transferências de calor radiativo e a convecção para a atmosfera são negligenciáveis comparados com a difusão de calor da amostra. [60]

O uso de fluências abaixo do limite de fusão pode ativar uma série de processos dependentes da temperatura no material sólido. A alta temperatura pode gerar taxas de

difusão que provocam a dopagem de impurezas, a reorganização da rede cristalina [62] e a aglomeração de materiais porosos [63]. Podem também ocorrer mudanças de fases cristalinas devido à mudança drástica de temperatura. Por outro lado, o aquecimento rápido provoca gradientes térmicos no material que podem levar à existência de tensões neste [64].

Fluências acima do limite de fusão do material, podem levar à formação de poços de material fundido na superfície. O material fundido apresenta mobilidades atômicas e solubilidades muito maiores que na fase sólida, levando a uma rápida homogeneização da superfície. Solidificações rápidas podem resultar em defeitos e geralmente em grãos pequenos. Por outro lado, solidificações mais lentas permitem a recristalização de grãos maiores do que o material original. [65]

Temperaturas muito acima do ponto de fusão, podem resultar na redistribuição e na deformação do material. Quando conjugadas, as taxas de arrefecimento elevado podem levar à formação de estruturas como se observa na Figura 3.8.

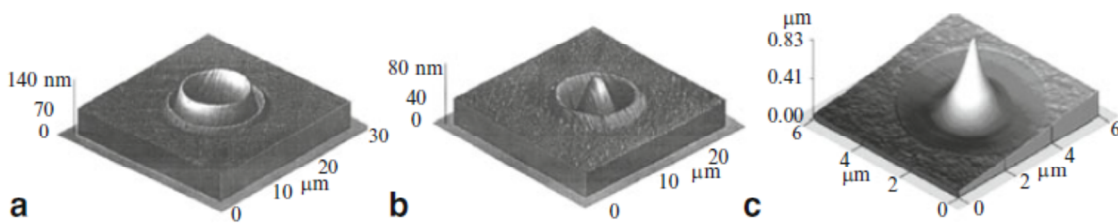


Figura 3.8 - Imagens AFM da deformação da superfície do substrato de Ni-P a) alta energia, b) energia intermédia [81] e nano-pontas de 0.8μm em Si SOI. [83]

4 Técnicas Experimentais de Caracterização

4.1 Difração de Raios-X

Numa estrutura cristalina, a distância entre os átomos na célula unitária encontra-se tipicamente na ordem dos angströms ($10^{-10}m$), o que exige que se tenha de utilizar radiação de comprimento de onda dessa ordem de grandeza. A radiação que satisfaz esta exigência encontra-se na zona de raios-X do espectro de radiação eletromagnética.

Mesmo para cristais do tamanho de micrómetros, o número de células unitárias é enorme, consistindo de milhares, senão milhões de células unitárias, repetindo-se periodicamente. Este tipo de ordem faz com que a análise de raios-X consiga distinguir entre estruturas cristalinas e amorfas, e qualquer desvio na periodicidade dos átomos aparecerá no diagrama de raios-X. [66]

Por esta razão, e sendo uma técnica de caracterização não destrutiva, a difração de raios-X permite a obtenção de informação acerca da presença de fases cristalinas, a sua orientação preferencial, os parâmetros de rede, tensões mecânicas e tamanho de grãos. [2]

Fazendo incidir sobre a rede cristalina radiação com comprimento de onda da ordem da distância interplanar, obtém-se a chamada difração de Bragg, formando um padrão com picos de intensidade máxima que corresponde a uma interferência construtiva.

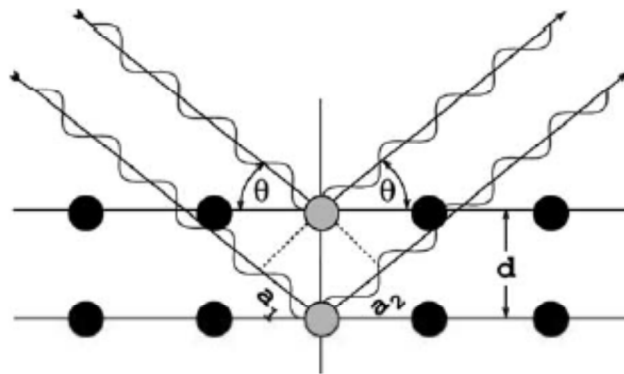


Figura 4.1 - Esquema representativo da difração de Bragg numa rede cristalina. [66]

A interferências construtiva surge quando:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (44)$$

Esta é a chamada equação de Bragg, que relaciona o comprimento de onda (λ), um número inteiro positivo (n), o ângulo entre os planos cristalinos e o raio incidente (θ) e a distância interplanar (d_{hkl}) [2][66]

Obtendo os espectros de raios-X, é possível encontrar o tamanho de grão das amostras fazendo uso da fórmula de Scherrer[67]:

$$L = \frac{0.9\lambda}{2B \cos(\theta)} \quad (45)$$

Onde L é o tamanho de grão, λ é o comprimento da radiação, θ é o ângulo do pico, e B é a largura a meia altura corrigida à largura instrumental. Assim,

$$B^2 = \beta^2 - b^2 \quad (46)$$

Onde β é a largura a meia altura do pico do espectro de difração raios-X e b é a largura a meia altura instrumental, isto é, a largura encontrada para um cristal monocristalino de Si.[68] O valor da largura a meia altura introduzida pelo difractor (instrumental) utilizado é 0.04° .

Para as amostras produzidas, foram determinados tamanhos de grão entre 15 e 20nm.

Neste trabalho, foi usado um dispositivo Philips PW-1710, com uma geometria Bragg-Brentano. A radiação do feixe foi de $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) e $\text{Cu K}\alpha_2$ ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$)

numa proporção de $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 2$. A geometria do difratómetro encontra-se na Figura 4.2.

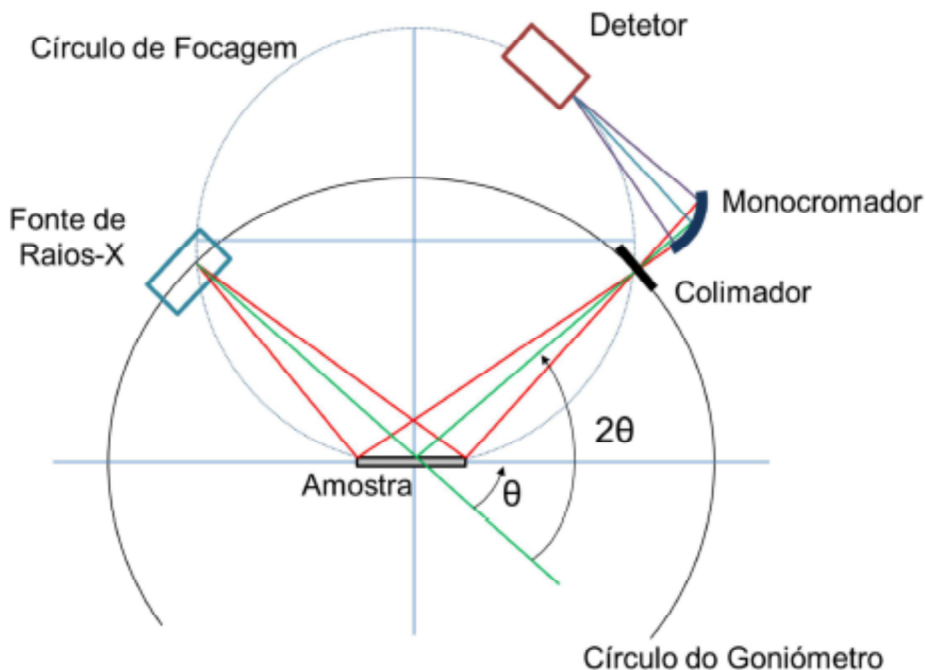


Figura 4.2 - Geometria de raios-X de Bragg-Brentano.

Na geometria mostrada na Figura 4.2, a fonte de raios-X, a amostra e o detector encontram-se no círculo de focagem. No modo de medida θ - 2θ , os raios-X incidem sobre a amostra num ângulo de θ com a superfície da amostra. O detector mede a radiação difratada num ângulo de 2θ em relação ao ângulo do feixe incidente. O varrimento dos ângulos de incidência é feito através da rotação da amostra e do detector de raios-X. A velocidade angular do detector durante o varrimento é o dobro da velocidade angular da amostra. É obtido um difratograma, com a intensidade da radiação em função de 2θ . [2]

Para os ajustes, foram utilizadas as funções de ajuste pseudo-Voigt. A identificação das fases foi feita por meio da consulta de bases de dados como as tabelas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ou ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

4.2 Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)

Nos microscópios óticos convencionais, a máxima magnificação situa-se à volta das 1000x. Para que se possa ir além desse limite, é necessário diminuir o comprimento de onda da radiação da imagem.

Na microscopia eletrônica, os elétrons são acelerados a altas energias, entre 2 e 1000KeV, com comprimentos de onda entre 0.027 e 0.0009 nm. [69]

Há várias formas de interação entre os eletrões e a amostra. Para amostras finas, os eletrões podem simplesmente passar por esta sem serem absorvidos. Neste caso, formam uma imagem em Microscopia eletrónica de transmissão (TEM). Se a amostra for mais espessa, os eletrões deixam de poder passar e apenas se poderá obter informação da amostra através de partículas que emergem da superfície. É precisamente este o caso do método de Microscopia Eletrónica de Varrimento.

Os eletrões incidentes na amostra vão interagir com os átomos, numa região de interação em forma de gota. [2]

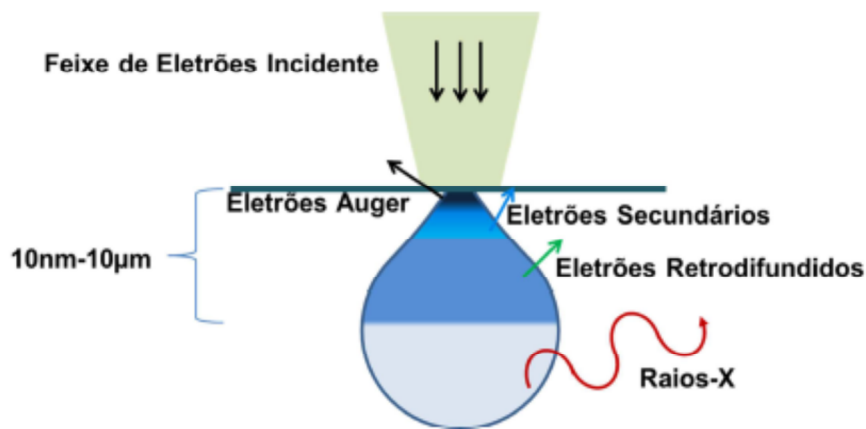


Figura 4.3 - Representação dos diferentes tipos de radiação envolvidos na microscopia eletrónica de varrimento. [2]

Vários sinais provenientes da amostra podem ser recolhidos para formar imagens. Entre estes encontram-se os eletrões Auger, eletrões secundários, eletrões refundidos e raios-X. Eletrões secundários são aqueles que escapam com energia baixa, abaixo de 50 eV e resultam da colisão inelástica com os átomos da amostra. Normalmente, estes eletrões resultam de serem ejetados dos átomos pelos eletrões incidentes e são responsáveis por dar imagem com a maior resolução espacial. O feixe ao incidir perpendicularmente à superfície, a região de ativação é uniforme, contrariamente ao caso da não perpendicularidade, em que o consequente aumento da região de ativação resulta num maior número de eletrões secundários e assim a um maior brilho em relação à perpendicular. Desta forma, como são sensíveis a contornos de superfície, permitem imagens com resolução até 2nm.

Eletrões retrofundidos são os eletrões que se aproximam suficientemente do núcleo dos átomos para terem dispersões com um ângulo maior e voltarem pela superfície. Resultam da interação elástica com os núcleos atómicos e a probabilidade de serem retrofundidos aumenta com o número atómico Z dos núcleos. São em menor número que os eletrões

secundários e não dão uma resolução tão grande, pois como têm uma profundidade de escape maior, a área que dá origem à imagem é maior. No entanto, devido a esta diferença de profundidade de escape, a superfície da amostra adquire um pequeno contraste topográfico. [2][69]

Os elétrons de Auger são emitidos pelas camadas mais superficiais da amostra e dão informação valiosa acerca da composição química. Quando os elétrons emitidos chocam com os elétrons das camadas mais interiores dos átomos, dá origem a uma desexcitação dos elétrons mais exteriores para ocupar os níveis mais baixos, libertando radiação na forma de raios-X. A análise desta radiação dá informação valiosa acerca dos elementos presentes na amostra. [69]

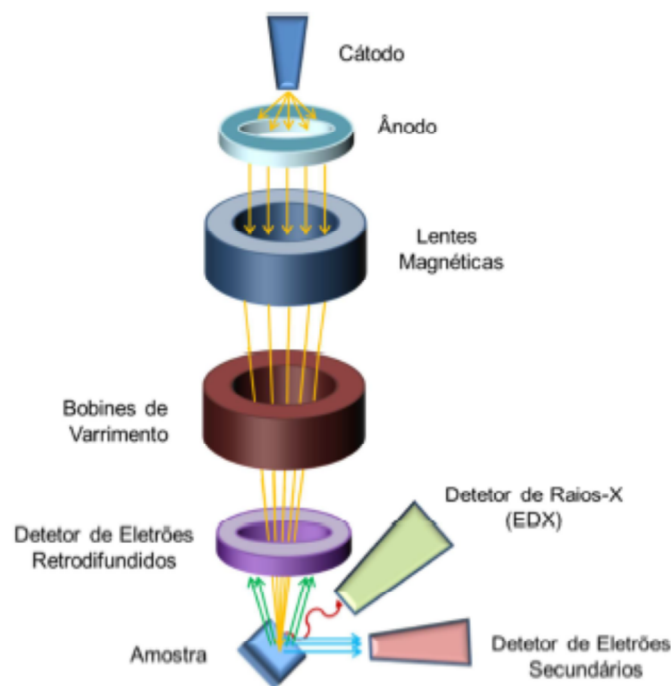


Figura 4.4 - Representação esquemática do processo de Microscopia Eletrónica de Varrimento.

Num dispositivo SEM, os elétrons incidentes provêm de um canhão de elétrons a energias entre 2 e 40KeV, onde está associado um cátodo e um ânodo. Um conjunto de lentes magnéticas focam o feixe de elétrons, fazendo com que estes penetrem no material numa área pequena, provocando uma zona de interação em forma de gora, cujas dimensões vão depender da energia do feixe de elétrons, das massas atómicas dos elementos presentes e

do ângulo com que o feixe incide sobre a amostra. É constituído também por bobinas, cuja função é deslocar o feixe incidente de forma a efetuar o varrimento da superfície em análise e ainda os detetores de eletrões secundários e retrofundidos. [2][69]

Também estão associados ao dispositivo, detetores de raios-X de forma a possibilitar a análise química da amostra. Os raios-X emitidos pelos eletrões dos átomos ao passarem entre níveis atômicos superiores para os inferiores permite identificar a composição química através da Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS).

De forma a melhorar a imagem de SEM, é possível fazer uma deposição de uma fina camada de um metal (Au, Pd, Pt, Ag, Cr) na amostra. Este revestimento aumenta o sinal de eletrões secundários necessários para a análise topográfica da amostra. [70]

Na análise da morfologia, bem como da medição das espessuras dos filmes produzidos neste trabalho, foi usado um dispositivo NaNo SEM-FEI 200 no SEMAT- Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho.

4.3 Caracterização dielétrica

Para a caracterização dielétrica realizada neste trabalho, foram medidas as capacidades dielétricas e a $\tan\delta$ em função da temperatura entre a temperatura ambiente (293K) e 473K e em função da frequência entre 20Hz e 3MHz.

Os filmes foram depositados sobre um substrato de Metglas 2826 MB e em seguida recozidos. Foram então submetidos a medidas dielétricas, usando tinta de prata para colar os contactos aos filmes para formarem um condensador de placas paralelas.

A constante dielétrica é obtida através da relação:

$$\epsilon' = C \frac{L}{A} \quad (47)$$

onde L é a espessura do filme e A é a área do contacto.

Para obter a parte imaginária da constante dielétrica, recorreu-se à seguinte fórmula:

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad (48)$$

Os resultados de espectroscopia dielétrica são então analisados com base nos diagramas de Cole-Cole, sendo representada a constante dielétrica imaginária (ϵ'') em função da constante dielétrica real (ϵ'). Estes diagramas podem apresentar uma semicircunferência ou uma distribuição delas, que correspondem a diferentes polarizações dentro do

mecanismo de polarização orientacional. Podem também apresentar duas semicircunferências principais, uma relativa à fronteira de grão, e outra relativa ao interior do grão, como se pode observar na Figura 4.5.

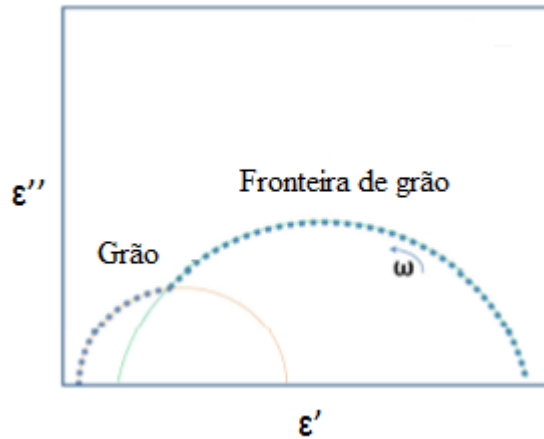


Figura 4.5 - Diagrama de Cole-Cole típico de um ferroelétrico cerâmico.

A Figura 4.6 mostra a montagem experimental utilizada para realizar as medidas dielétricas.

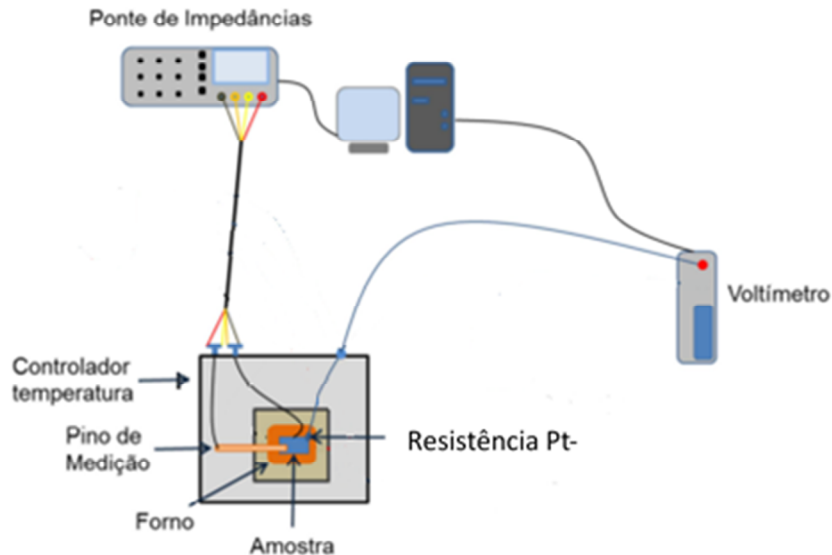


Figura 4.6 - Representação esquemática da montagem experimental para medidas dielétricas.

A caracterização dielétrica foi realizada no Centro de Física da Universidade do Minho, no laboratório de estado sólido. A montagem experimental está esquematizada na Figura 4.6 e permitiu efetuar medidas entre a temperatura ambiente e os 200°C, e entre os 100Hz e 3MHz, num forno resistivo adequado.

5 Caracterização estrutural

De modo a determinar a estrutura cristalina, os tamanhos de grão, e a fase de cristalização presente nas amostras, procedeu-se à caracterização por difração de raios-X. Também se procedeu à caracterização por SEM, onde se pôde observar a superfície das amostras de forma direta, determinando a espessura dos filmes, assim como a sua morfologia.

5.1 Caracterização por Difração de Raios-X

Neste trabalho, pretendeu-se depositar o BCZT num substrato de metglas a uma temperatura de 400°C por ablação laser, de forma a não cristalizar o metglas, cuja temperatura de cristalização se situa por volta dos 450°C. O BCZT precisa de temperaturas por volta de 700°C para cristalizar, sendo necessário proceder ao método de recozimento laser para o cristalizar após a sua deposição a 400°C.

A Tabela 3 mostra as condições de preparação para as diversas amostras estudadas para a Ablação Laser. Estas amostras, no final da deposição, ficaram 30 minutos abertas ao ar, assim como na descida da temperatura. Inclui as pressões de oxigénio, a fluência do pulso, a temperatura, o tempo de deposição na deposição por ablação laser e a frequência.

Tabela 2 - Condições de preparação das diferentes amostras durante a deposição por ablação laser.

	Ablação Laser				
Nome da Amostra	Pressão de O ₂ (mbar)	Fluência (J/cm ²)	Temperatura (°C)	Tempo de Deposição (min)	Freq (Hz)
MBTO-A 14 A	0.03	2	400	30	5
MBTO-A 11 B	0.03	2	400	30	5
MBTO-A 14 A4	0.03	2	400	30	5
MBTO-A 11 A	0.03	2	400	30	5
MBTO-A 10	0.03	2	400	30	5
MBTO-A 12	0.03	2	400	30	5
MBTO-A 13 B	0.03	2	400	30	5
MBTO-A 10 B	0.03	2	400	30	5
MBTO-A 17 A	0.2	2	400	30	5
MBTO-A 17 B	0.2	2	400	30	5
MBTO-A 17 C	0.2	2	400	30	5

MBTO-A 22 A	0.2	2	400	30	5
MBTO-A 22 B	0.2	2	400	30	5
MBTO-A 23 B	0.2	2	400	30	5
MBTO-A 30 B	0.2	2	400	45	5
MBTO-A 16 A	0.2	2	400	30	5
MBTO-A 16 B	0.2	2	400	30	5
MBTO-A 16 C	0.2	2	400	30	5
MBTO-A 18	0.2	2	400	30	5
MBTO-A 24 B	0.2	2	400	30	5
MBTO-A 19 A	0.2	2	400	30	5
MBTO-A 19 B	0.2	2	400	30	5
MBTO-A 30 C	0.2	2	400	45	5
MBTO-A 26 B	0.2	2	400	30	5
MBTO-A 28 D	0.2	2	400	45	5
MBTO-A 28 B	0.2	2	400	45	5
MBTO-A 28 C	0.2	2	400	45	5
MBTO-A 27 B	0.2	2	400	30	5
MBTO-A 29 A	0.2	2	400	45	5
MBTO-A 29 B	0.2	2	400	45	5
MBTO-A 30 A	0.2	2	400	45	5

A Tabela 3 mostra as condições de preparação para as diversas amostras estudadas para o recozimento laser. Inclui a fluência do pulso laser, tempo de recozimento e a frequência.

Tabela 3 - Condições de preparação para as diferentes amostras durante o processo de recozimento laser.

Nome da Amostra	Recozimento laser		
	Fluência (mJ/cm ²)	Tempo (s)	Freq (Hz)
MBTO-A 14 A	80	10	10
MBTO-A 11 B	80	15	10
MBTO-A 14 A4	80	20	10
MBTO-A 11 A	80	50	10
MBTO-A 10	80	100	10
MBTO-A 12	80	200	10
MBTO-A 13 B	80	500	10

MBTO-A 10 B	80	1000	10
MBTO-A 17 A	40	15	10
MBTO-A 17 B	40	30	10
MBTO-A 17 C	40	50	10
MBTO-A 22 A	40	100	10
MBTO-A 22 B	40	200	10
MBTO-A 23 B	40	500	10
MBTO-A 30 B	40	1000	10
MBTO-A 16 A	50	15	10
MBTO-A 16 B	50	30	10
MBTO-A 16 C	50	50	10
MBTO-A 18	50	100	10
MBTO-A 24 B	50	150	10
MBTO-A 19 A	50	200	10
MBTO-A 19 B	50	500	10
MBTO-A 30 C	50	1000	10
MBTO-A 26 B	80	10	10
MBTO-A 28 D	80	15	10
MBTO-A 28 B	80	20	10
MBTO-A 28 C	80	50	10
MBTO-A 27 B	80	100	10
MBTO-A 29 A	80	200	10
MBTO-A 29 B	80	500	10
MBTO-A 30 A	80	1000	10

A Figura 5.1 mostra os espectros de raios-X para filmes de BCZT com diferentes tempos de recozimento laser, produzidas com 0.2mbar de pressão de oxigénio e 80mJ/cm² de fluência de recozimento. Para isso, a amostra inicial foi dividida em vários fragmentos sendo cada um deles expostos ao laser com tempos da Figura 5.1. Esta figura mostra, também, os picos de difração de raios-X para um cristal BCZT policristalino a vermelho.

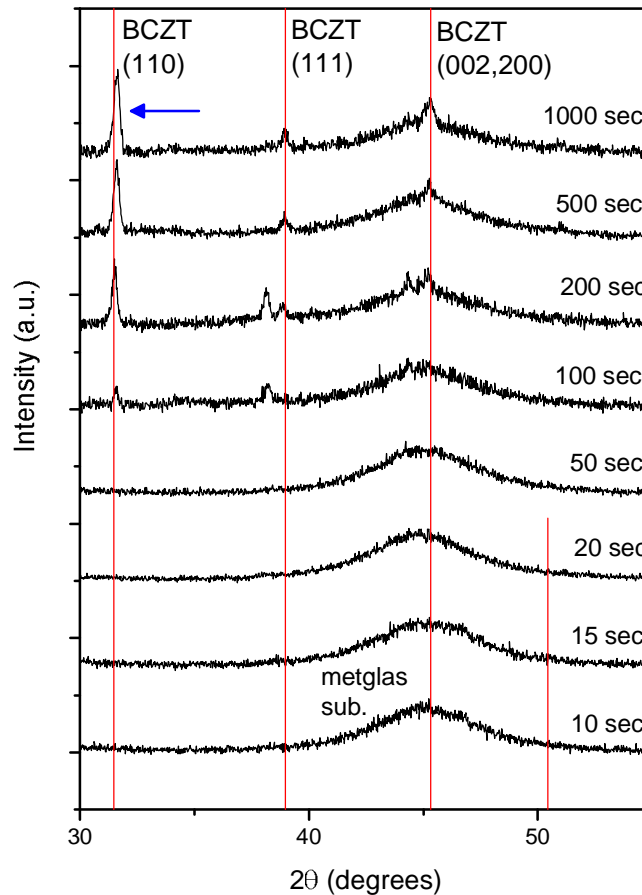


Figura 5.1 - Espectro de difração de raios-X para os diferentes tempos de recozimento laser, para amostras com 0.2mbar de pressão de oxigênio e 80mJ/cm² de fluência de recozimento laser.

Pelo que é possível verificar pela Figura 5.1, o pico de difração aos 31° (110) é o mais pronunciado para um cristal de BCZT policristalino. Por esta razão, foi este o pico utilizado na análise para comparar tempos de recozimento laser com a progressão na cristalização. Para cada amostra, foi feito o ajuste do pico de 31° de BCZT, assim como o ajuste do pico largo do metglas a 45° e estabelece-se a relação entre estes dois, sendo o pico de 45° (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**) usado para estabelecer a intensidade de raios-X de fundo. Se for observado um pico largo aos 45°, isto quer dizer que o metglas não cristalizou, como se pretendia. Na Figura 5.1, observa-se que o pico largo do metglas permanece até aos 1000 segundos de recozimento laser, indicando que não houve cristalização deste. Do mesmo modo, consegue-se observar um progressivo aumento do pico a 31° com o aumento do tempo de recozimento, indicando uma progressão na cristalização da camada de BCZT, como era pretendido.

O pico a 31° também foi utilizado para determinar o tamanho dos grãos do BCZT. Para as amostras produzidas, foram determinados tamanhos de grão entre 15 e 20nm.

Foi realizada a deposição de BCZT a 400°C por ablação laser com 0.2 e 0.03mbar de pressão de oxigénio com posterior tratamento laser a 40, 50 e 80mJ/cm² de fluência de recozimento. A Figura 5.2 ilustra a intensidade de cristalização da camada de BCZT em função do tempo de recozimento laser utilizado para as várias condições de preparação.

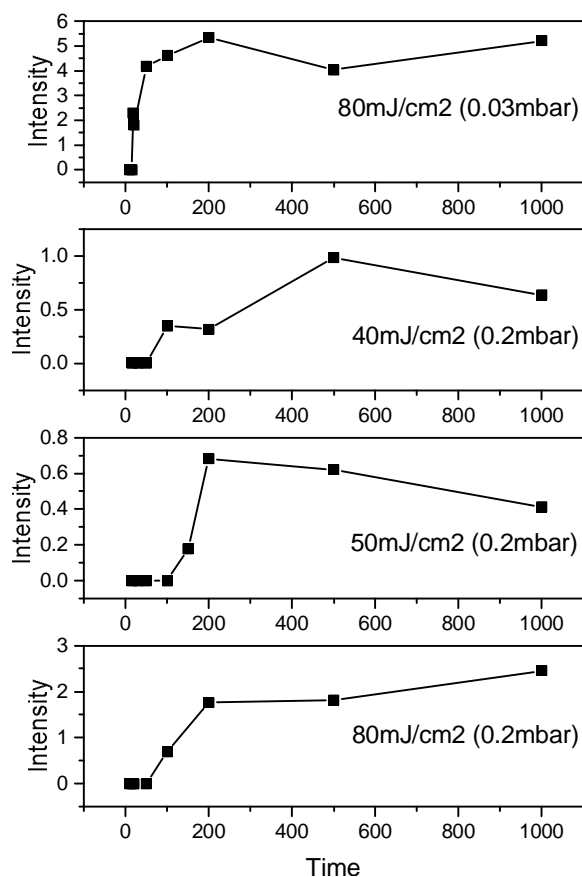


Figura 5.2 - Intensidade relativa do pico a 31° dos filmes de BCZT para as diferentes pressões de oxigénio durante a deposição e diferentes fluências do laser, no recozimento.

Através dos gráficos da Figura 5.2, é possível concluir que inicialmente não se verifica cristalização da camada superficial (BCZT) até um determinado tempo de recozimento laser, que depende das condições de preparação e do recozimento efetuado. A partir desse tempo, onde se começa a verificar cristalização, há um progressivo aumento desta até se chegar a uma determinada intensidade relativa, que permanece praticamente constante para tempos superiores. Para 80mJ/cm² e 0.03mbar de oxigénio, verifica-se cristalização por volta dos 20 segundos, até que quando se chega aos 50 segundos, a intensidade relativa permanece relativamente constante, indicando que não há cristalização adicional.

Para pressões de oxigénio mais elevadas (0.2mbar), nota-se que é necessário um maior tempo de recozimento laser não só para se verificar cristalização (cerca de 100 segundos), como também para se atingir o patamar de intensidade relativa.

5.2 Caracterização por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A caracterização por SEM permitiu determinar as espessuras das amostras, assim como analisar a forma da superfície do BCZT sobre o metglas. São apresentadas nas Figura 5.3, Figura 5.4, Figura 5.5, Figura 5.6 e Figura 5.7 os diferentes tempos de recozimento para uma fluência de 80mJ/cm² e uma pressão de oxigénio de 0.2mbar.

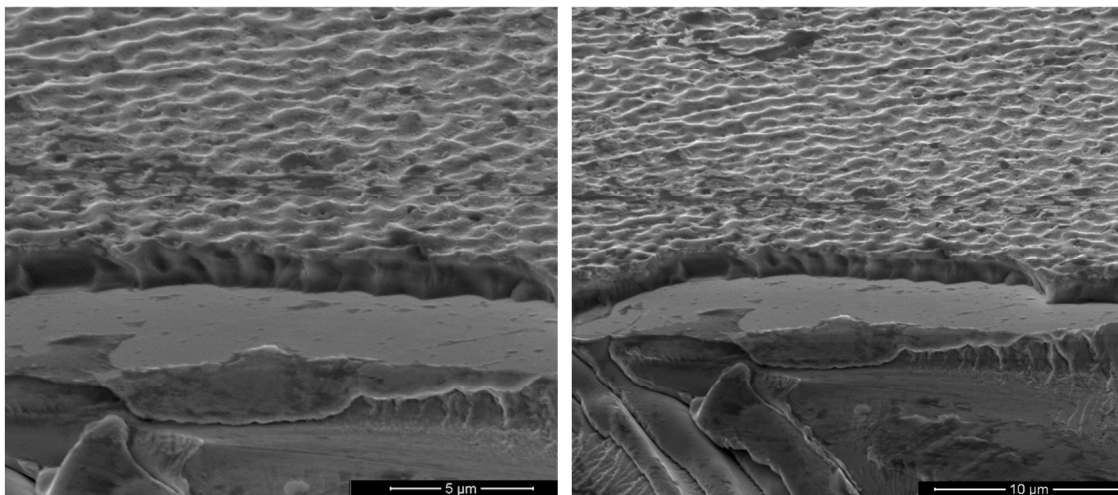


Figura 5.3 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigénio, 80mJ/cm² de fluência e 15 segundos de recozimento laser.

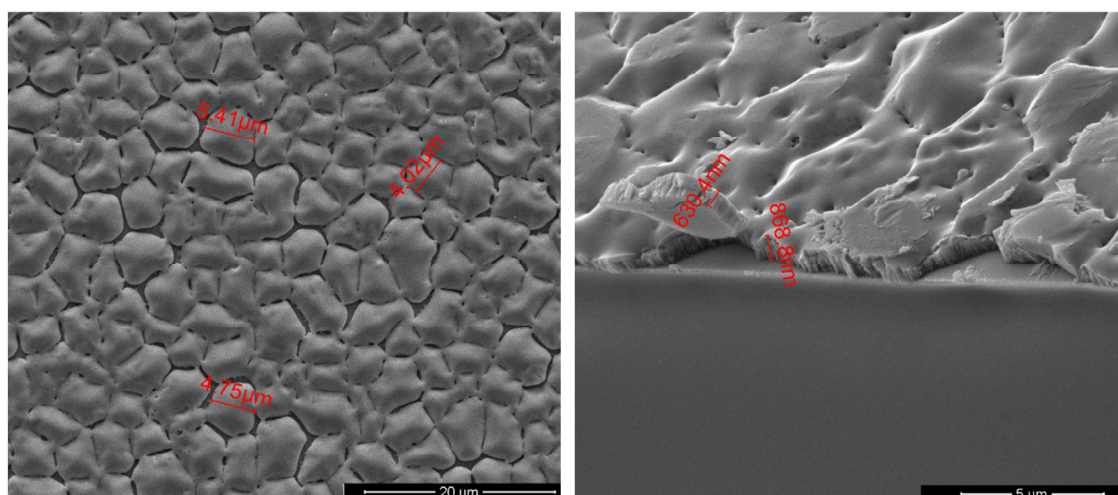


Figura 5.4 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 80mJ/cm² de fluência e 100 segundos de recozimento laser.

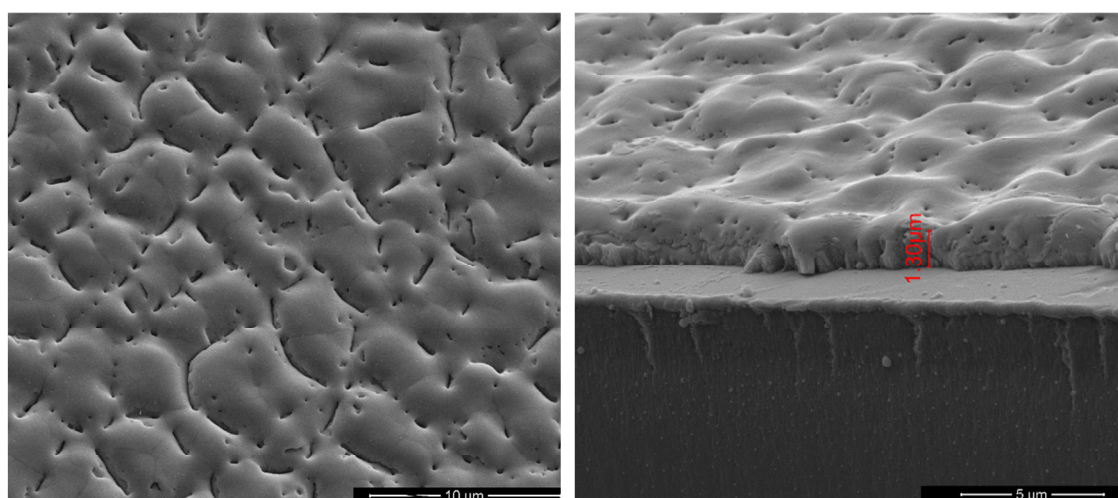


Figura 5.5 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 80mJ/cm² de fluência e 200 segundos de recozimento laser.

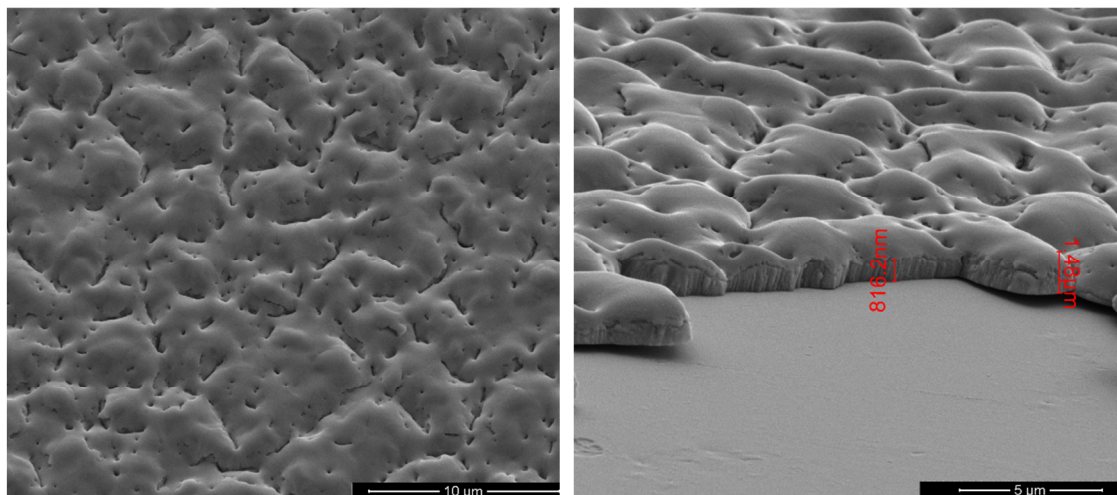


Figura 5.6 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 80mJ/cm² de fluência e 500 segundos de recozimento laser.

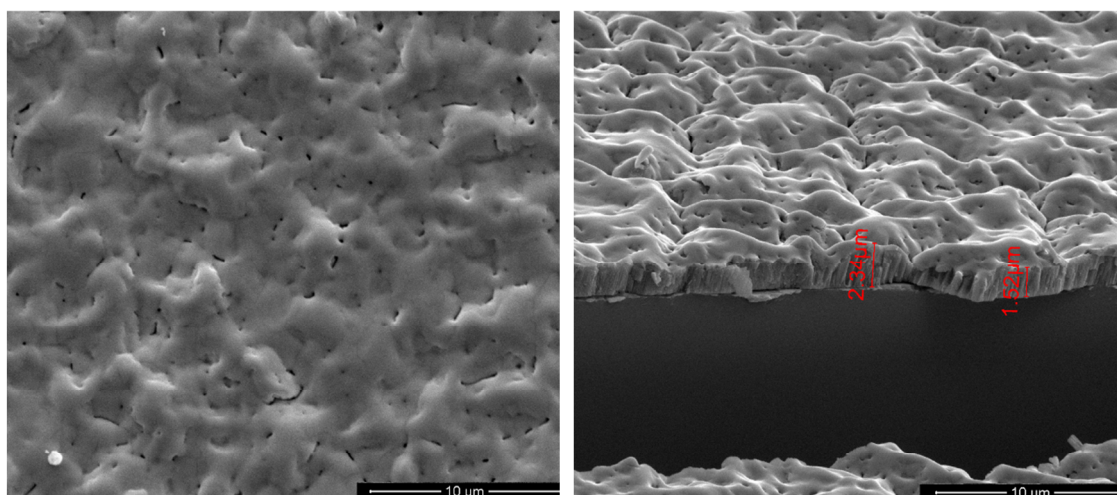


Figura 5.7 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 80mJ/cm² de fluência e 1000 segundos de recozimento laser.

Como se observa pela Figura 5.3, para um tempo de recozimento de 15 segundos, não se verifica grande alteração ao nível da superfície. A caracterização por raios-X indica que ainda não se observa cristalização.

A cristalização já se verifica para os 100 segundos, e como se nota da Figura 5.4, começam a aparecer grãos com tamanho na ordem dos 5µm. Para tempos de recozimento superiores, nota-se uma progressiva união dos grãos, o que indica crescimento de grão no recozimento. Quanto maior o tempo de recozimento, também se observa pelas imagens com vista transversal, um maior relevo, o que poderá indicar um arrefecimento mais rápido da amostra.

É possível observar, particularmente para temperaturas elevadas (500 segundos, mas principalmente para os 1000 segundos) pelas Figura 5.6 e Figura 5.7, uma superfície mais arredondada, o que pode indicar que houve fusão da superfície, devido às altas temperaturas atingidas.

Pelas Figura 5.3, Figura 5.4, Figura 5.5, Figura 5.6 e Figura 5.7 pode-se observar também que as amostras possuem uma espessura entre 1 e 2 μm .

São apresentadas nas Figura 5.8, Figura 5.9, Figura 5.10 e Figura 5.11 os diferentes tempos de recozimento para uma fluência de 80mJ/cm² e uma pressão de oxigênio de 0.2mbar.

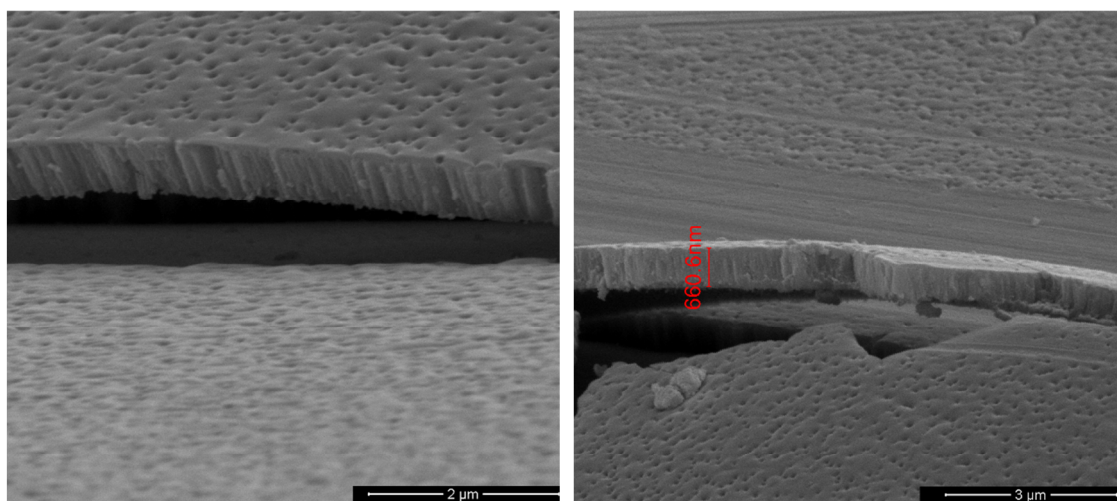


Figura 5.8 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 50mJ/cm² de fluência e 30 segundos de recozimento laser.

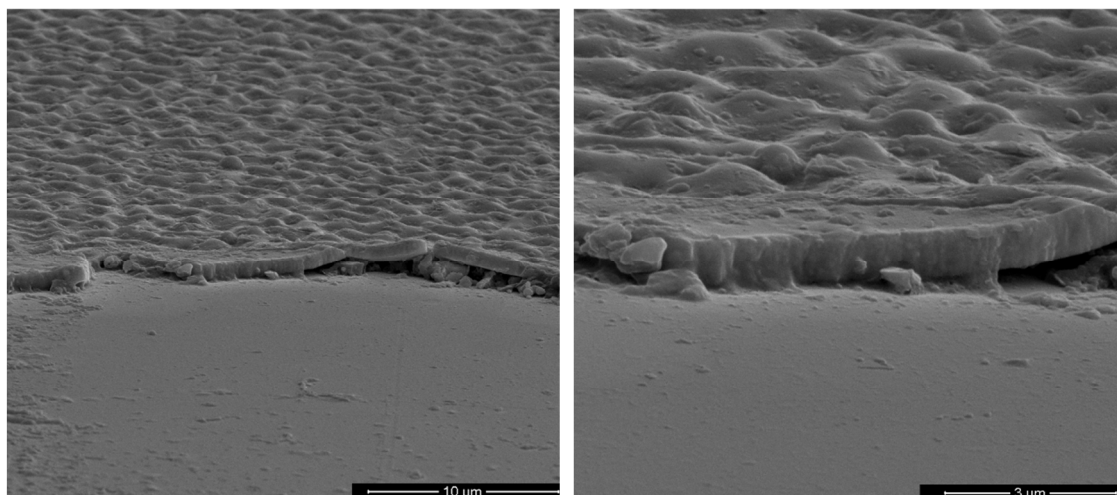


Figura 5.9 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 50mJ/cm² de fluência e 100 segundos de recozimento laser.

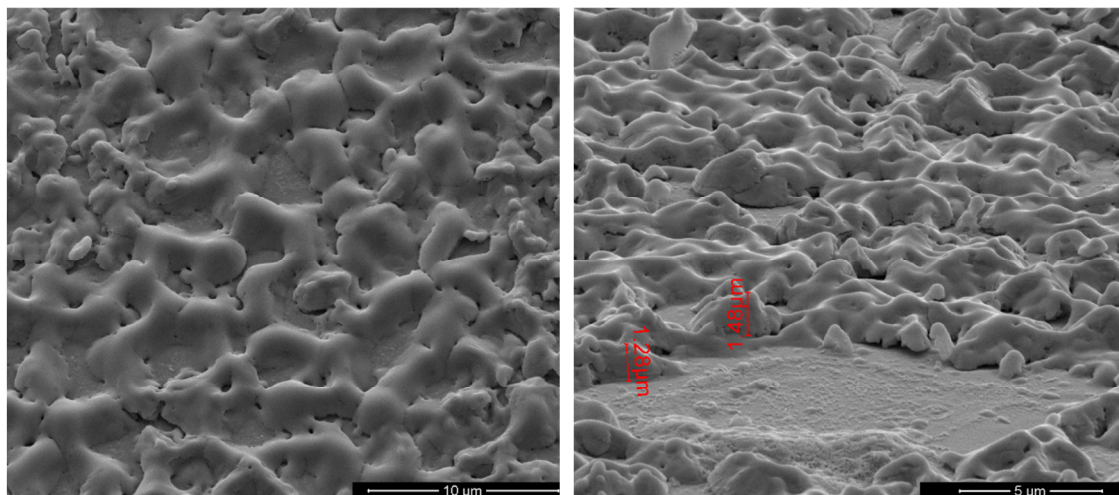


Figura 5.10 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 50mJ/cm² de fluência e 500 segundos de recozimento laser.

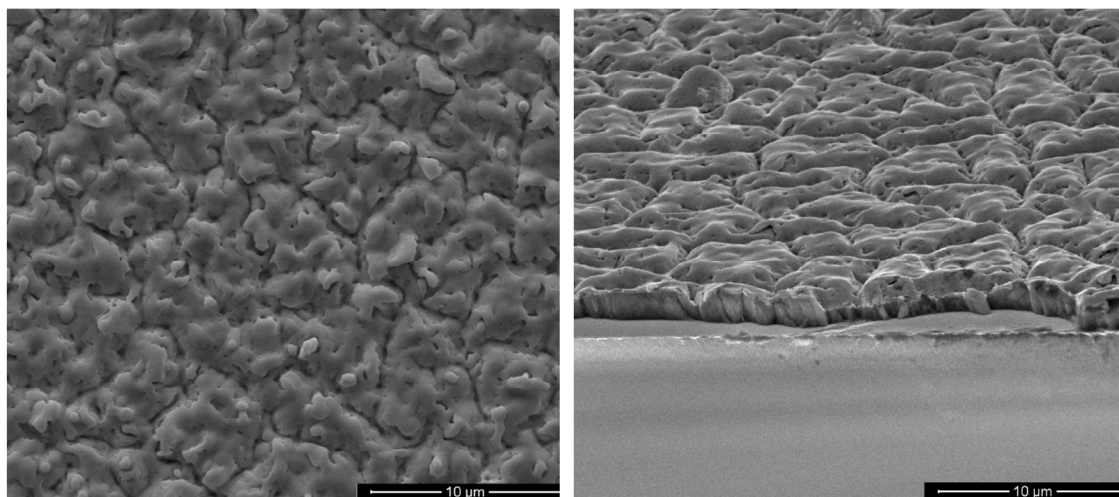


Figura 5.11 - Imagens SEM para uma amostra preparada com 0.2mbar de oxigênio, 50mJ/cm² de fluência e 1000 segundos de recozimento laser.

No caso de 50mJ/cm², das Figura 5.8, Figura 5.9, Figura 5.10 e Figura 5.11, observa-se já desde tempos baixos de recozimento laser uma alteração da morfologia da superfície. Neste caso, não se observam grandes arredondamentos da superfície para tempos mais elevados, o que parece indicar que não houve fusão da superfície. Para o caso da fluência de 50mJ/cm², as espessuras dos filmes estão entre 600nm e 1.5μm.

Assim, pôde-se observar que o recozimento laser provoca alterações significativas na superfície do filme de BCZT, especialmente para tempos de recozimento laser de 500 segundos ou superiores, para fluências de 50, e especialmente de 80 mJ/cm².

6 Propriedades Dielétricas

Foram estudadas as propriedades dielétricas dos filmes BCZT/Metglas tanto em função da temperatura, como em função da frequência. No caso do estudo em função da temperatura, este permitiu analisar e identificar a transição de fase do BCZT, a influência da frequência do campo elétrico aplicado, identificar as alterações nas propriedades dielétricas devido à pressão de oxigénio utilizada na produção dos filmes, ao tempo de exposição da amostra ao recozimento laser, bem como à fluência dos pulsos usada no recozimento.

No caso do estudo das propriedades dielétricas em função da frequência, mais propriamente da espectroscopia dielétrica, permitiu retirar informação acerca dos mecanismos envolvidos na resposta dielétrica das amostras.

6.1 Medidas Dielétricas em Função da Temperatura

Como se espera estudar a transição de fase do BCZT, que deve situar-se entre os 90°C e os 120°C, realizou-se a medida da constante dielétrica e da $\tan\delta$ (perdas) em função da temperatura entre a T_{ambiente} e os 200°C.

Nas Figura 6.1 e Figura 6.2 são mostrados os gráficos da constante dielétrica (parte real) e de $\tan\delta$ em função da temperatura, contendo as várias curvas de tempos de recozimento laser utilizados para uma pressão de oxigénio de 0.2 mbar e uma fluência de 80 mJ/cm².

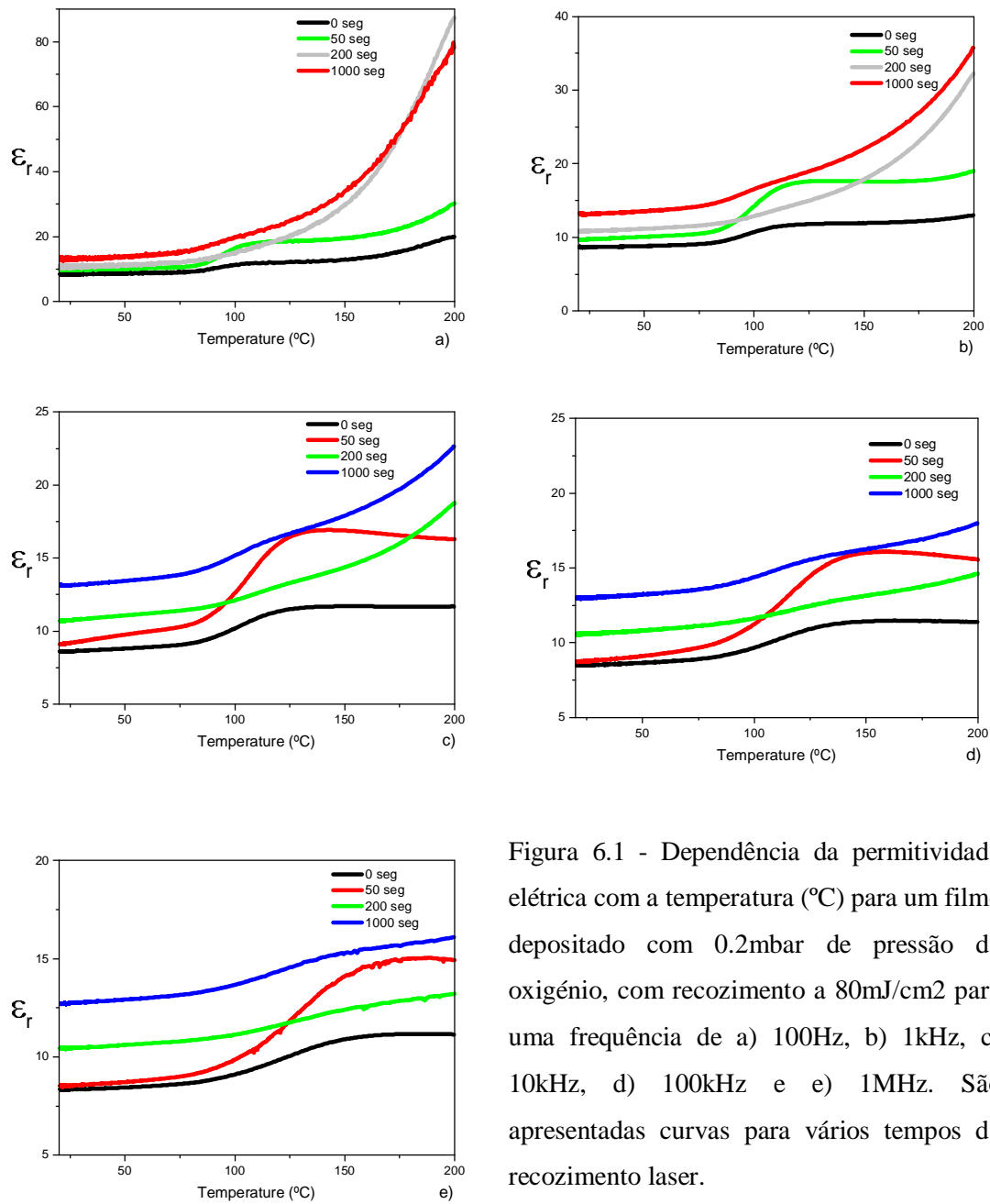


Figura 6.1 - Dependência da permitividade elétrica com a temperatura (°C) para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 80mJ/cm² para uma frequência de a) 100Hz, b) 1kHz, c) 10kHz, d) 100kHz e e) 1MHz. São apresentadas curvas para vários tempos de recozimento laser.

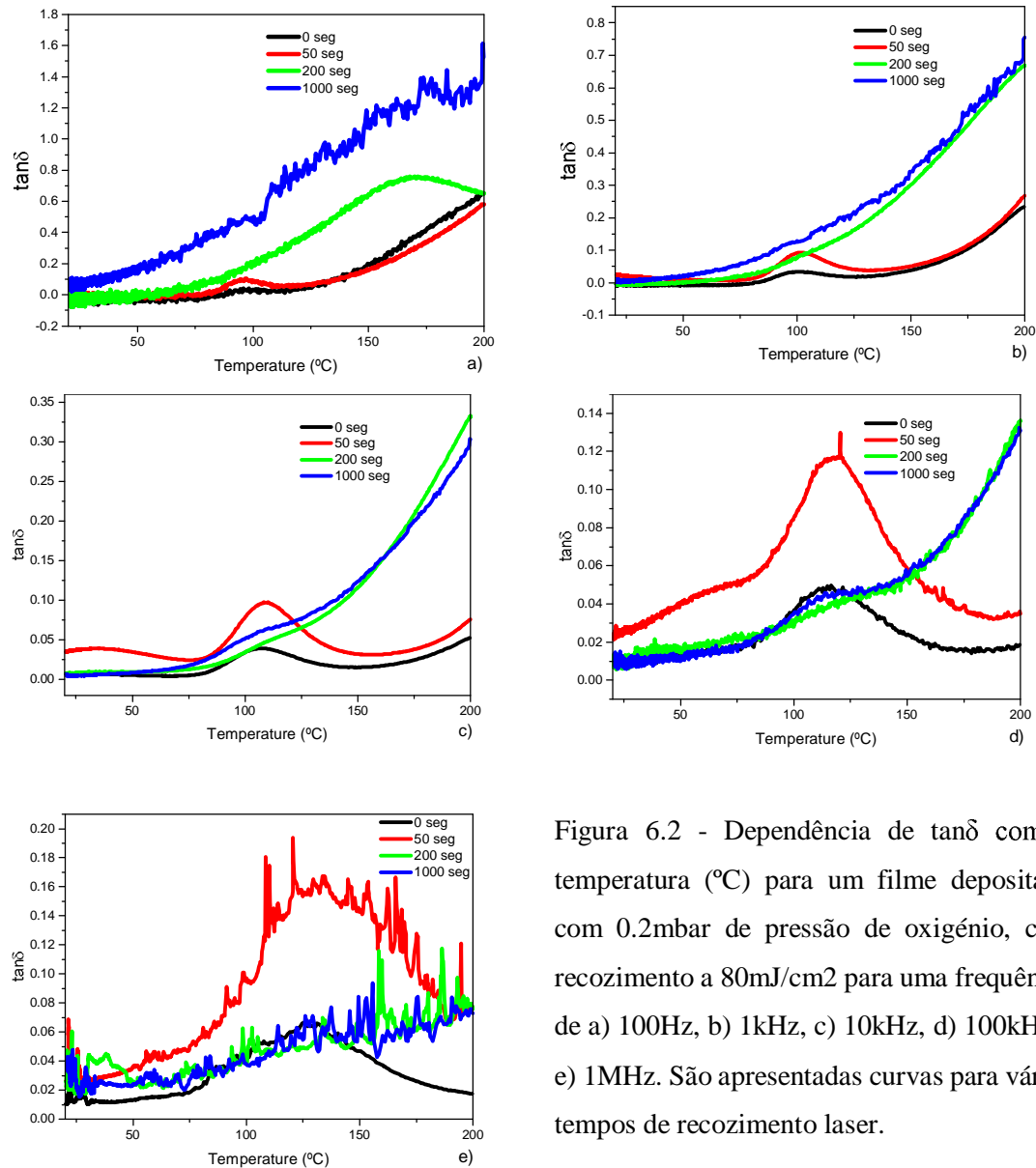


Figura 6.2 - Dependência de $\tan\delta$ com a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigénio, com recozimento a 80mJ/cm² para uma frequência de a) 100Hz, b) 1kHz, c) 10kHz, d) 100kHz e e) 1MHz. São apresentadas curvas para vários tempos de recozimento laser.

Na Figura 6.1, representativa da amostra com fluência de 80mJ/cm² de recozimento laser, pode-se observar que a constante dielétrica tende a aumentar com o aumento da temperatura, como seria de esperar, visto que com uma temperatura maior, há mais energia disponível para que as cargas se possam mover localmente e seguir o campo elétrico alternado aplicado. Também se verifica que a constante dielétrica aumenta com o aumento do tempo de recozimento laser. Isto seria de esperar, já que o recozimento pretende formar o BCZT, que tem permitividade elétrica alta. É possível observar um pico na constante dielétrica entre 100 e 150 $^{\circ}\text{C}$ que indica a temperatura da transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica. No caso da curva de 50 segundos de recozimento, verifica-se que tem uma transição mais acentuada. Isto indica que este tempo de

recozimento é o mais indicado dentro os estudados para esta amostra em que se produz grãos de BCZT de maior dimensão. A Figura 6.2, que diz respeito às perdas, indica-nos a posição da transição de fase, sendo esta o máximo do pico das curvas representadas. É possível verificar que os filmes com 200 e 1000 segundos tornam-se demasiados condutivos para temperaturas altas.[71] Parece haver, portanto, uma competição entre valores altos da constante dielétrica e perdas baixas, sendo que quando se aumenta o tempo de recozimento, por um lado tende-se a aumentar a constante dielétrica, mas a tornar as perdas significativas. Este comportamento está relacionado com a presença de fusão na superfície destas amostras para tempos longos de recozimento, observados por SEM. A superfície ao fundir e arrefecer rapidamente, forma grãos mais pequenos, o que não só faz com que não se forme a rede cristalina de BCZT, como também provoca a formação de defeitos, o que contribui para aumentar a condutividade do material e provoca uma dependência forte desta condutividade com a temperatura.

Nas Figura 6.3 e Figura 6.4 são mostrados os gráficos da constante dielétrica (parte real) e de $\tan\delta$ em função da temperatura, contendo as várias curvas de tempos de recozimento laser utilizados para uma pressão de oxigênio de 0.2 mbar e uma fluência de 50 mJ/cm².

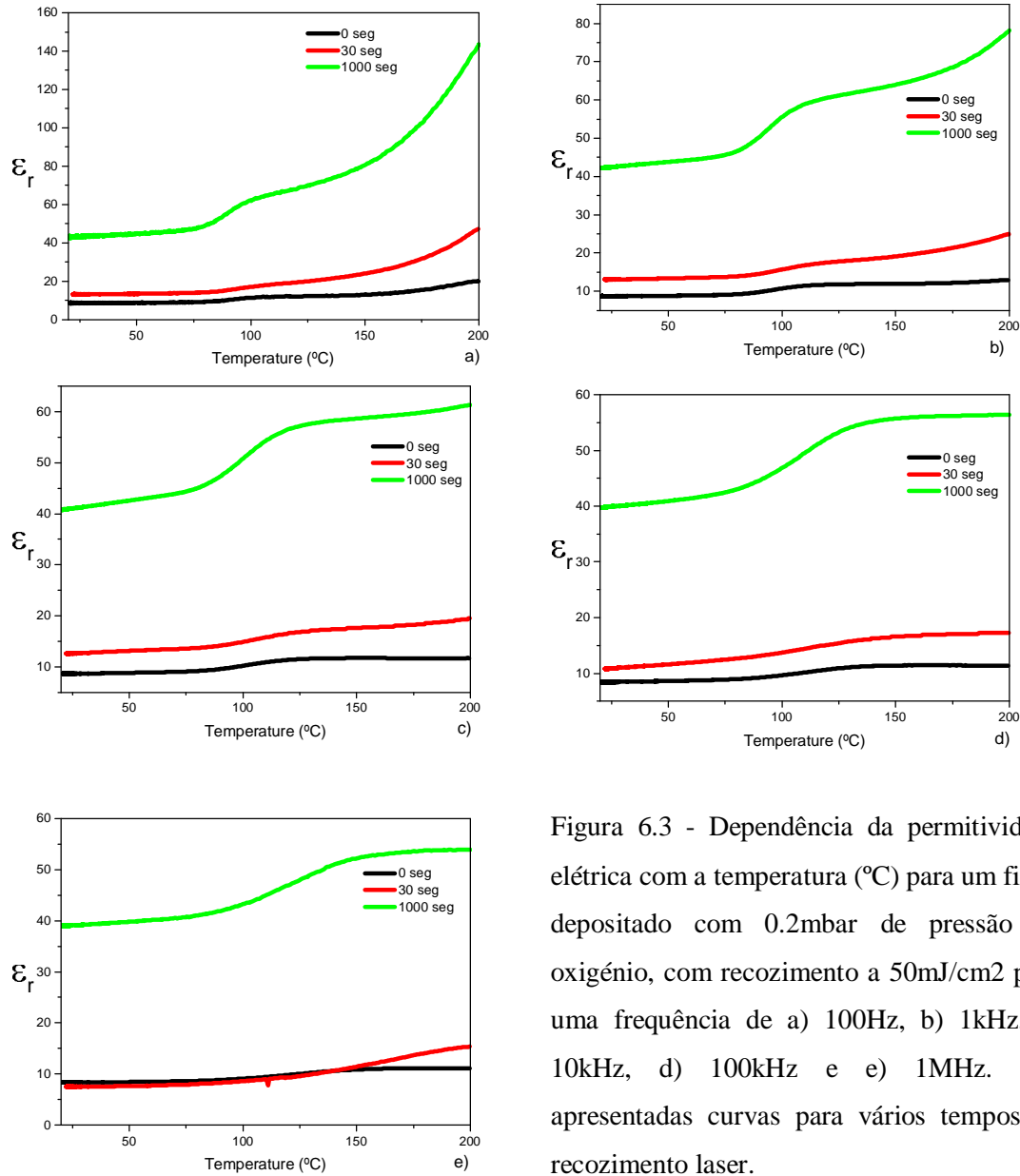


Figura 6.3 - Dependência da permitividade elétrica com a temperatura (°C) para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 50mJ/cm² para uma frequência de a) 100Hz, b) 1kHz, c) 10kHz, d) 100kHz e e) 1MHz. São apresentadas curvas para vários tempos de recozimento laser.

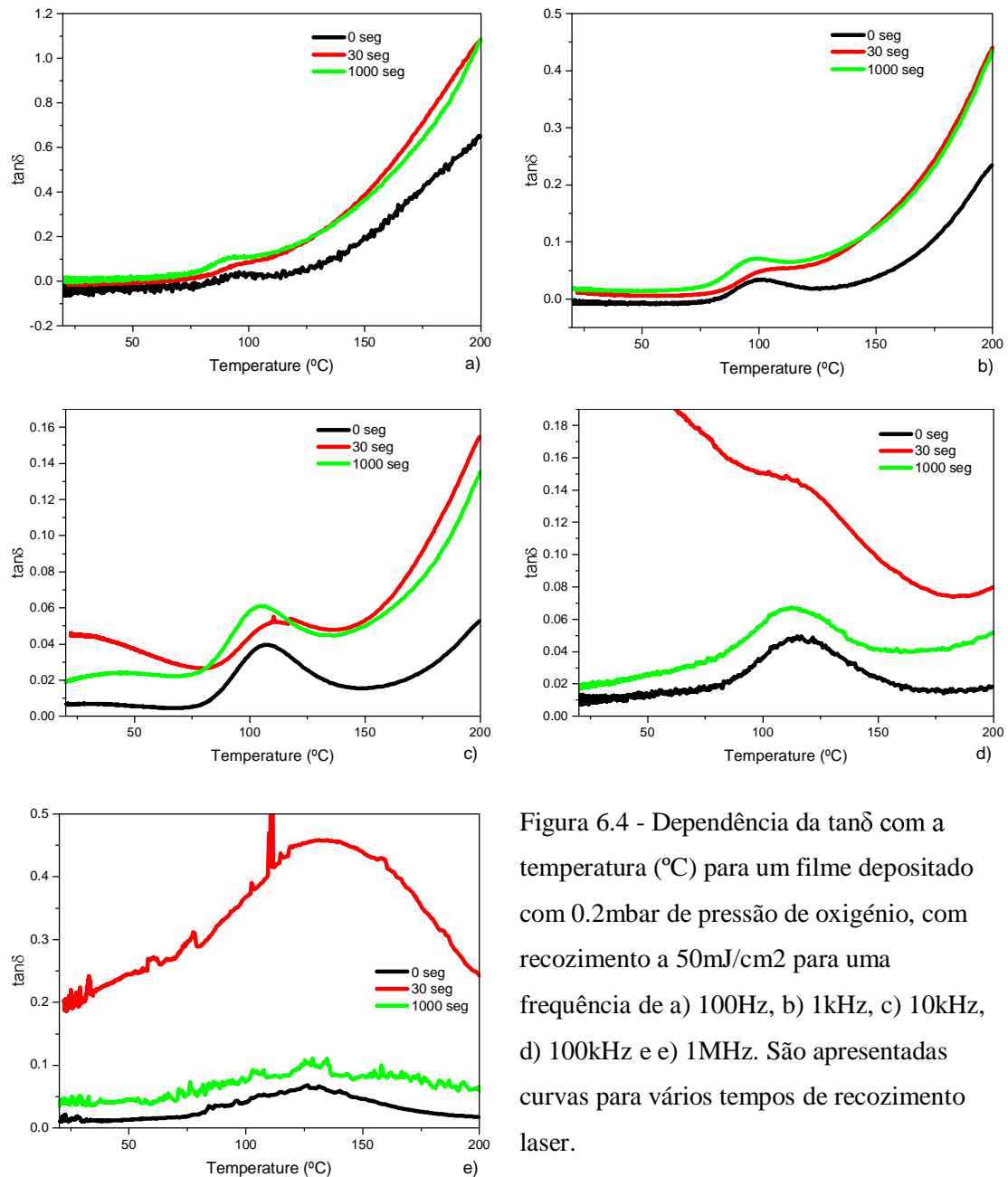


Figura 6.4 - Dependência da $\tan\delta$ com a temperatura (°C) para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 50mJ/cm² para uma frequência de a) 100Hz, b) 1kHz, c) 10kHz, d) 100kHz e e) 1MHz. São apresentadas curvas para vários tempos de recozimento laser.

Para o caso da Figura 6.3, com 50mJ/cm² de fluência utilizada no recozimento laser, constata-se que a constante dielétrica também aumenta com a temperatura, como seria de esperar, assim como se observa um aumento desta com o tempo de recozimento. Neste caso, quanto maior o tempo de recozimento, mais pronunciada se torna a transição de fase. Pela Figura 6.4, observa-se que não há a competição entre propriedades observada nas amostras de 80mJ/cm². Na de 50mJ/cm², embora a superfície seja rugosa, já não se observam sinais de fusão da superfície.

Os valores da constante dielétrica encontrados situam-se entre 8 e 144, abaixo dos encontrados na literatura, que se situam entre 80-1000 para grãos de 50nm. É de esperar que para tamanhos de grão da ordem dos 15nm, a constante dielétrica seja consideravelmente menor. [72][2] [73]

A Figura 6.5 mostra a permitividade elétrica em função da temperatura, para várias frequências de medida, em amostras preparados com 0.03 mbar de pressão de oxigénio, 80 mJ/cm² de fluência no recozimento e tempos diferentes de recozimento por laser. A

Figura 6.6 mostra a permitividade no caso em que a pressão de oxigénio na preparação era 0.2 mbar e a fluência 80mJ/cm² e a Figura 6.7 no caso em que $p(O_2) = 0.2$ mbar e fluência de 50mJ/cm².

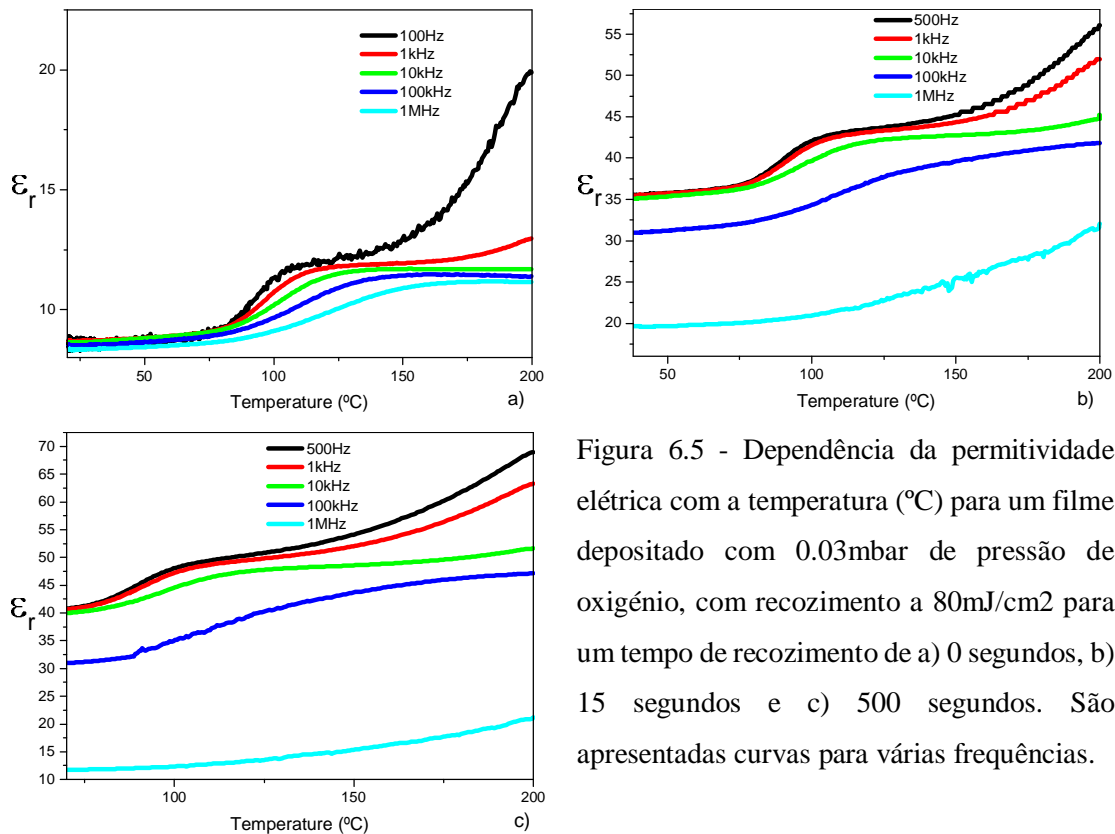


Figura 6.5 - Dependência da permitividade elétrica com a temperatura (°C) para um filme depositado com 0.03mbar de pressão de oxigénio, com recozimento a 80mJ/cm² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 15 segundos e c) 500 segundos. São apresentadas curvas para várias frequências.

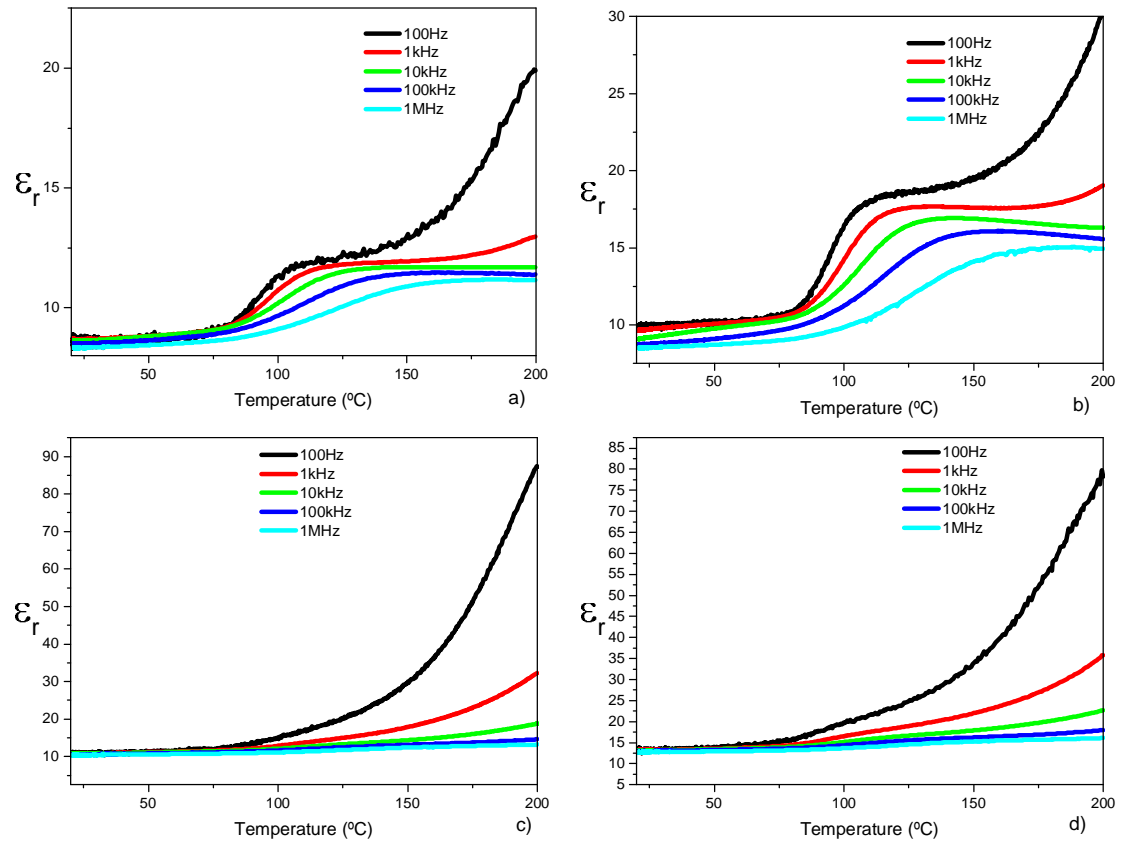


Figura 6.6 - Dependência da permissividade elétrica com a temperatura (°C) para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 80mJ/cm² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 50 segundos, c) 200 segundos e d) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias frequências.

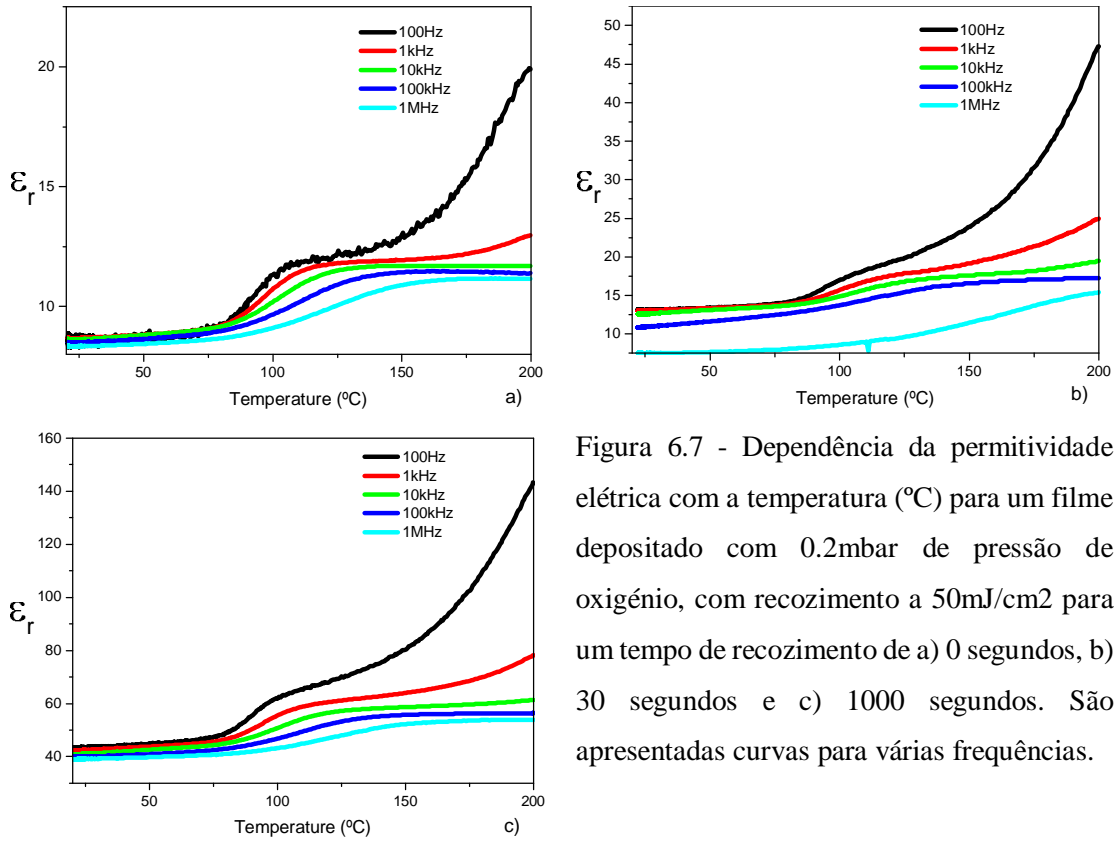


Figura 6.7 - Dependência da permitividade elétrica com a temperatura (°C) para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 50mJ/cm² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 30 segundos e c) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias frequências.

Como se pode observar pelas Figura 6.5,

Figura 6.6 e Figura 6.7, há um desvio da temperatura de transição com a frequência aplicada. Quanto maior a frequência utilizada, maior a temperatura de transição. Este resultado pode ser explicado pelo modelo de Vogel-Fulcher, onde faz uso da equação de Arrhenius para chegar à seguinte relação, onde se relaciona a frequência de medida (f), com a temperatura de transição (T_m). [74]

$$f = f_0 e^{-\frac{E_a}{k_b(T_m - T_f)}} \quad (49)$$

Onde f_0 é um parâmetro de ajuste, E_a é a energia de ativação do processo, T_f é a temperatura de congelamento do processo envolvido e k_b a constante de Boltzman. Este comportamento evidencia que estamos na presença de um material com comportamento do tipo *relaxor*. [75]

Foram realizados os ajustes com a equação de Vogel-Fulcher, de modo a caracterizar a natureza *relaxor* da variação. Nas Figura 6.8, Figura 6.9 e Figura 6.10 estão representados

os ajustes com a frequência (f) em função de $\frac{1}{T_m - T_f}$ para as amostras sem recozimento laser (0 segundos), com 50 segundos de recozimento a 80mJ/cm² e 0.2mbar de oxigénio, e com 1000 segundos de recozimento a 50mJ/cm² e 0.2mbar de oxigénio, respetivamente.

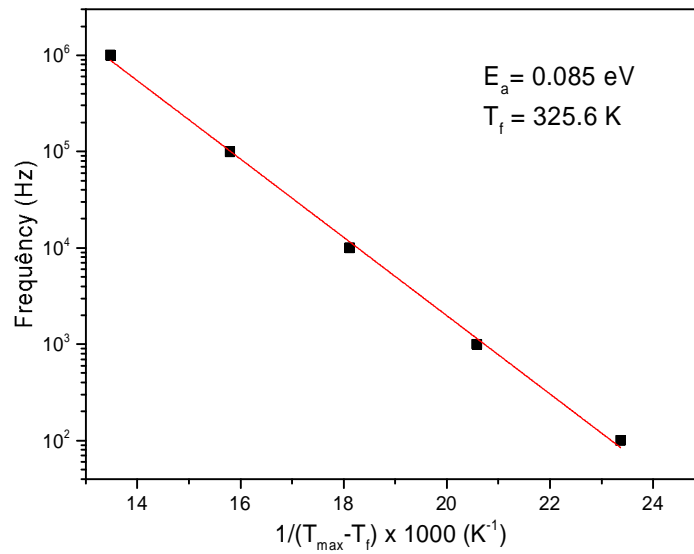


Figura 6.8 - Ajuste de Vogel-Fulcher para a amostra sem recozimento laser (0 segundos).

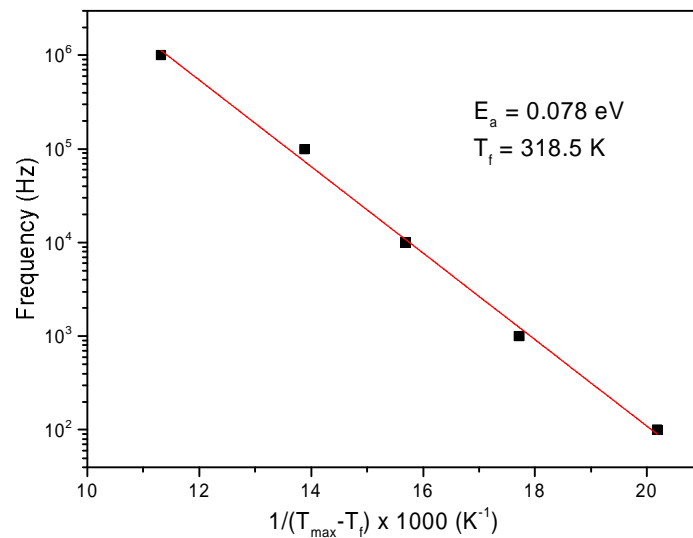


Figura 6.9 - Ajuste de Vogel-Fulcher para a amostra com 50 segundos de recozimento laser a 80mJ/cm² e 0.2mbar de oxigénio.

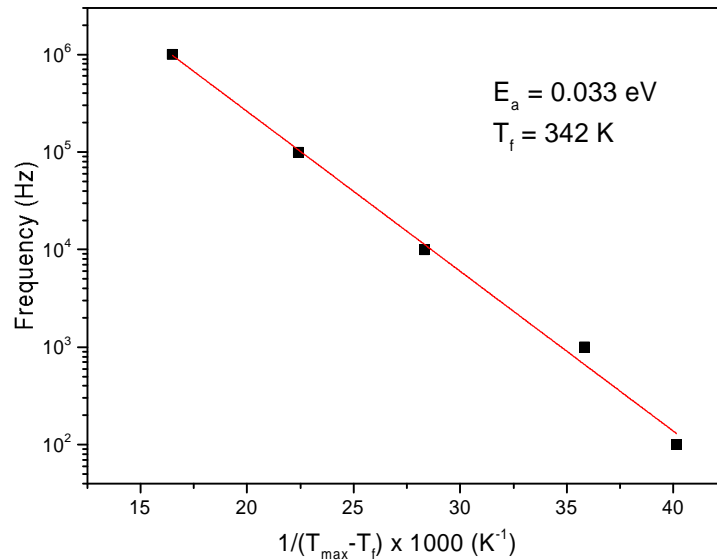


Figura 6.10 - Ajuste de Vogel-Fulcher para a amostra com 1000 segundos de recozimento laser a 50mJ/cm² e 0.2mbar de oxigênio.

Os resultados obtidos permitem concluir a validade da equação de Vogel-Fulcher para as amostras estudadas, indicando a natureza *relaxor* dos filmes. Foram obtidos os parâmetros de ajuste E_a e T_f para as diferentes amostras. As energias de ativação (E_a) situam-se entre 0.033 e 0.085 eV, sendo que este último para a amostra sem recozimento laser. Estes valores estão dentro da margem de 0.03-0.07 eV que tipicamente se encontra para o mecanismo de hopping eletrônico. [76][77]

A Tabela 4 mostra os diferentes parâmetros encontrados para uma amostra sem recozimento laser, uma com 50 segundos de recozimento a uma fluência de 80mJ/cm², e ainda uma com 1000 segundos de recozimento e 50mJ/cm².

Tabela 4 - Parâmetros de ajuste de Vogel-Fulcher para as diversas amostras.

Fluência (mJ/cm ²)	Tempo (s)	E_a (eV)	T_f (K)
-	0	0.085	325.6
80	50	0.078	318.5
50	1000	0.033	342

Quanto às temperaturas de congelamento, situam-se entre 318.5 e 342K, ou seja, abaixo da temperatura de transição e na fase ferroelétrica, como seria de esperar. O comportamento *relaxor* nos filmes de BCZT pode ser explicado pela substituição dos íons Ba²⁺ por Ca²⁺ e Ti⁴⁺ por Zr⁴⁺, já que o BaTiO₃ não é um ferroelétrico *relaxor* intrínseco.

Em [78], é reportado que a inclusão de iões diferentes aos de bário e titânio na perovskite leva à existência do comportamento tipo *relaxor*, com transições de fase difusas e forte dependência com a frequência, já que a dopagem com Ca^{2+} e Zr^{4+} provoca inhomogeneidades na estrutura do cristal.

6.2 Espectroscopia Dielétrica

Foram realizadas medidas da constante dielétrica, tanto a parte real como a parte imaginária para as amostras de 80 e 50mJ/cm² a uma pressão de oxigénio de 0.2mbar em função da frequência entre uma gama de frequências que se estende desde 100Hz até 3MHz. A Figura 6.11 representa a constante dielétrica (real) em função da frequência para as amostras de 80mJ/cm². São apresentados os resultados dos vários tempos de recozimento laser para várias temperaturas.

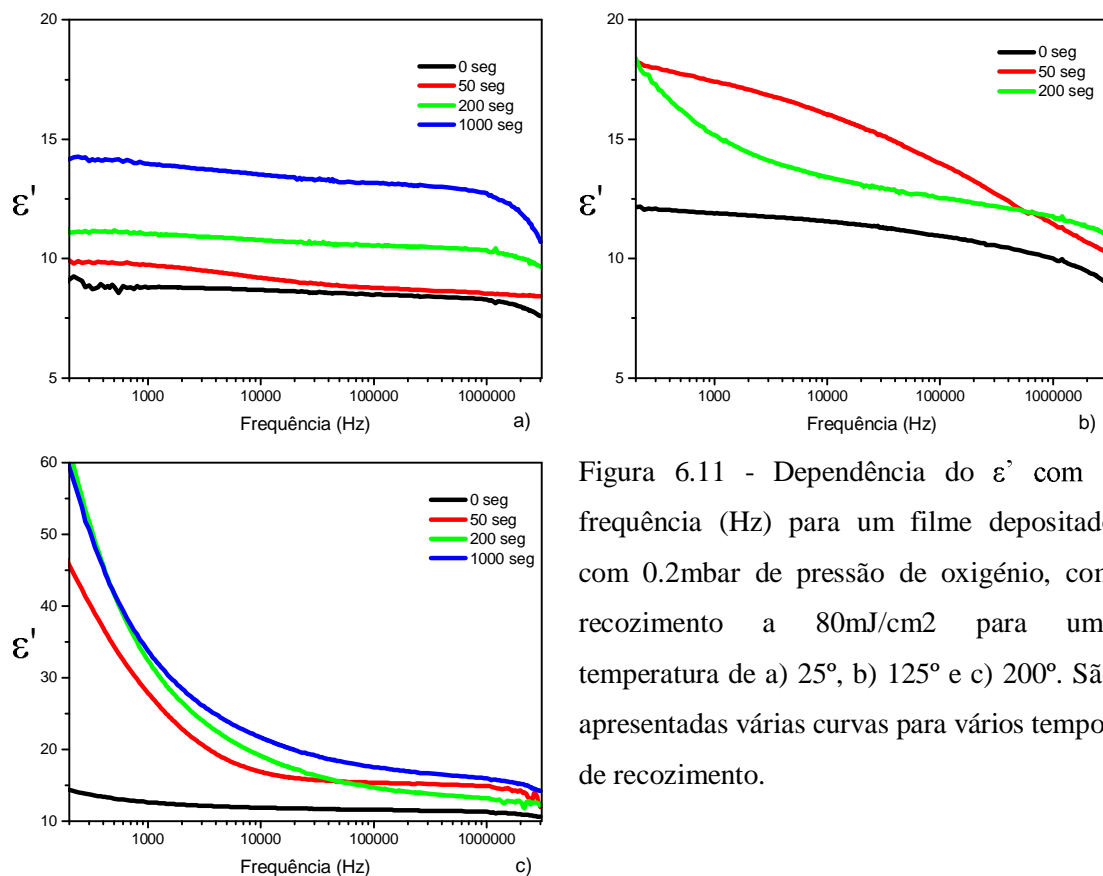


Figura 6.11 - Dependência do ϵ' com a frequência (Hz) para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigénio, com recozimento a 80mJ/cm² para uma temperatura de a) 25°, b) 125° e c) 200°. São apresentadas várias curvas para vários tempos de recozimento.

Como se pode observar pela Figura 6.11, a constante dielétrica (real) tende a diminuir quanto maior a frequência, devido à existência de cargas que deixam de conseguir acompanhar o campo elétrico externo e deixam de contribuir para a constante dielétrica.

Nas

Figura 6.12 e

Figura 6.13, são apresentadas as constantes dielétricas (parte real e imaginária) em função da frequência para as amostras com $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ de recozimento laser.

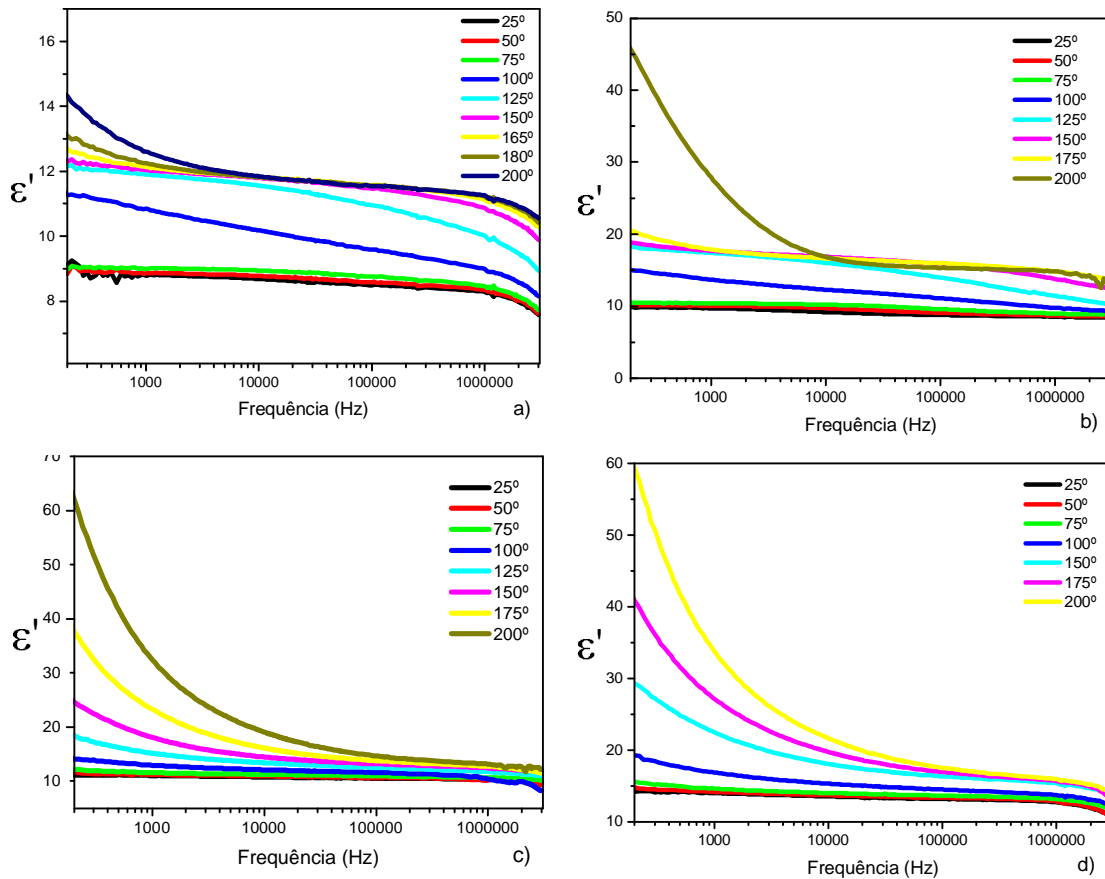


Figura 6.12 - Dependência da permissividade real com a frequência (Hz) para um filme depositado com 0.2 mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a $80\text{ mJ}/\text{cm}^2$ para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 50 segundos, c) 200 segundos e d) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias temperaturas.

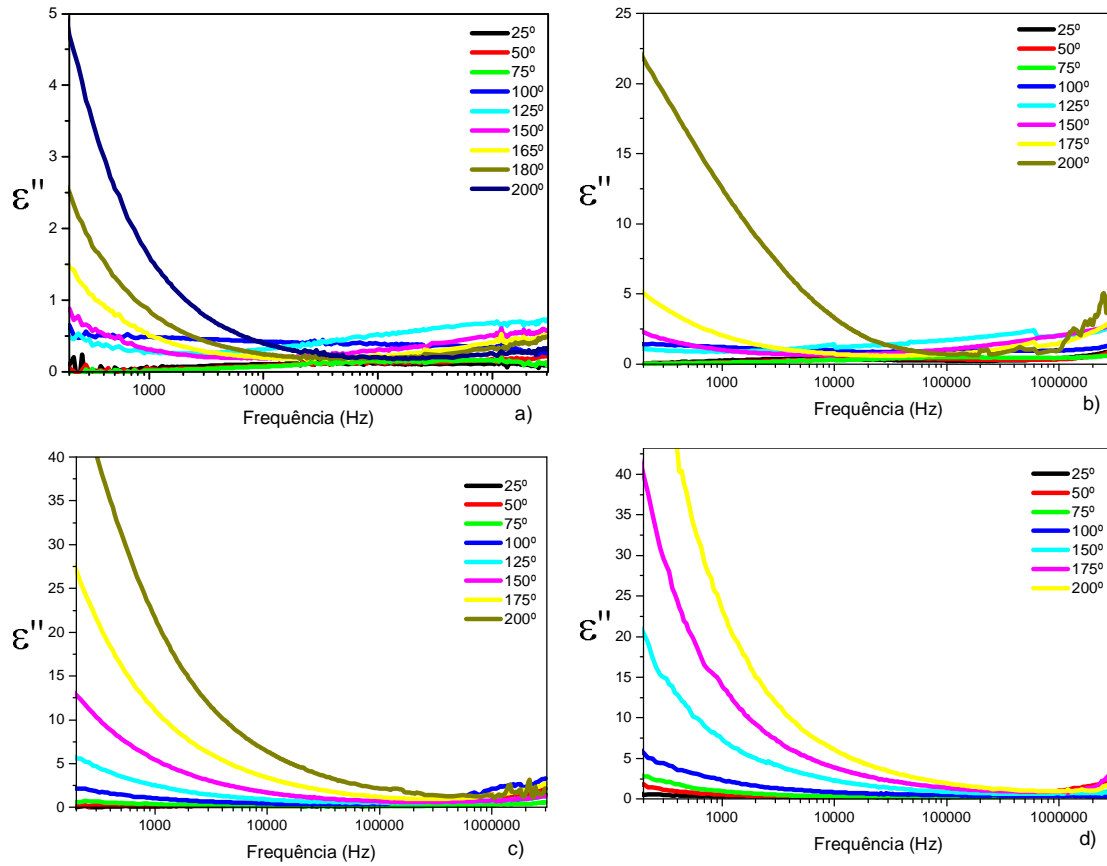


Figura 6.13 - Dependência da permissividade imaginária com a frequência (Hz) para um filme depositado com 0.2 mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 80 mJ/cm² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 50 segundos, c) 200 segundos e d) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias temperaturas.

São apresentados nas Figura 6.14 e Figura 6.15 as constantes dielétricas (parte real e imaginária) em função da frequência para as amostras com 50mJ/cm² de recozimento laser.

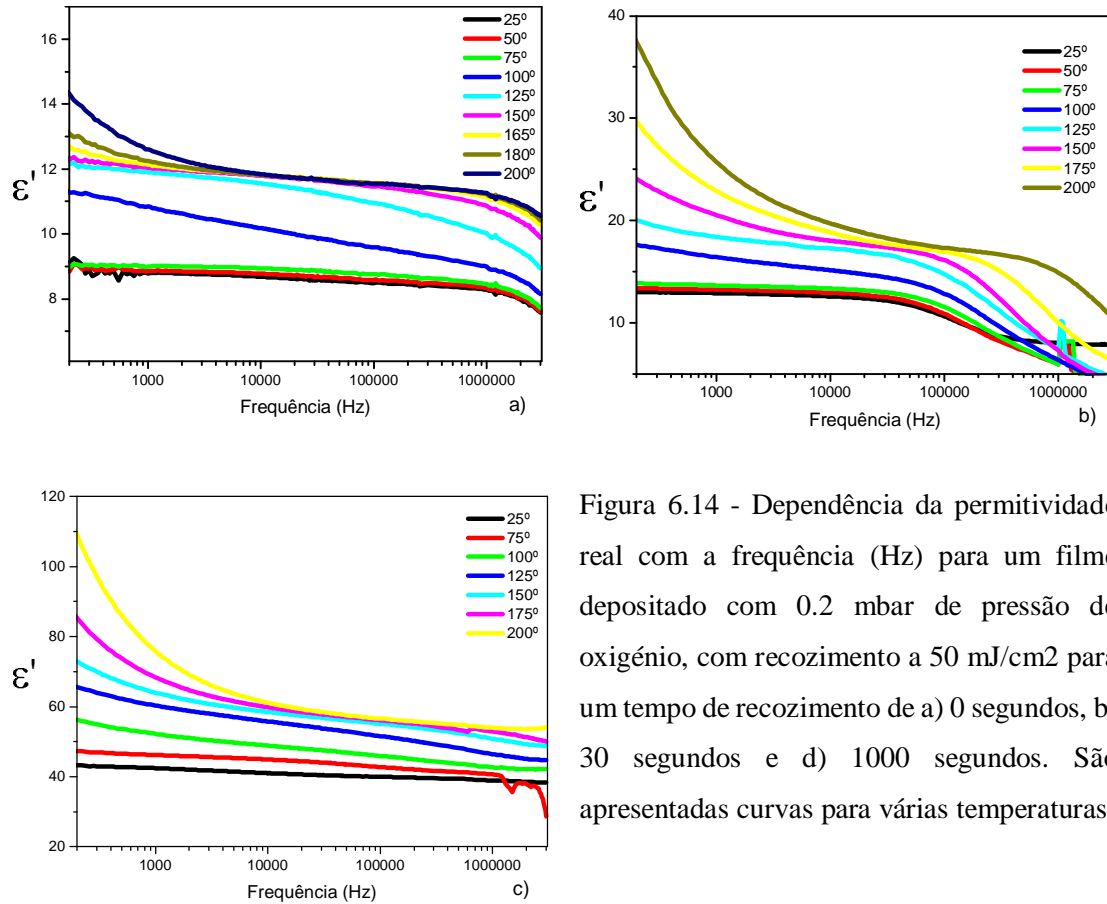


Figura 6.14 - Dependência da permitividade real com a frequência (Hz) para um filme depositado com 0.2 mbar de pressão de oxigênio, com recozimento a 50 mJ/cm² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 30 segundos e d) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias temperaturas.

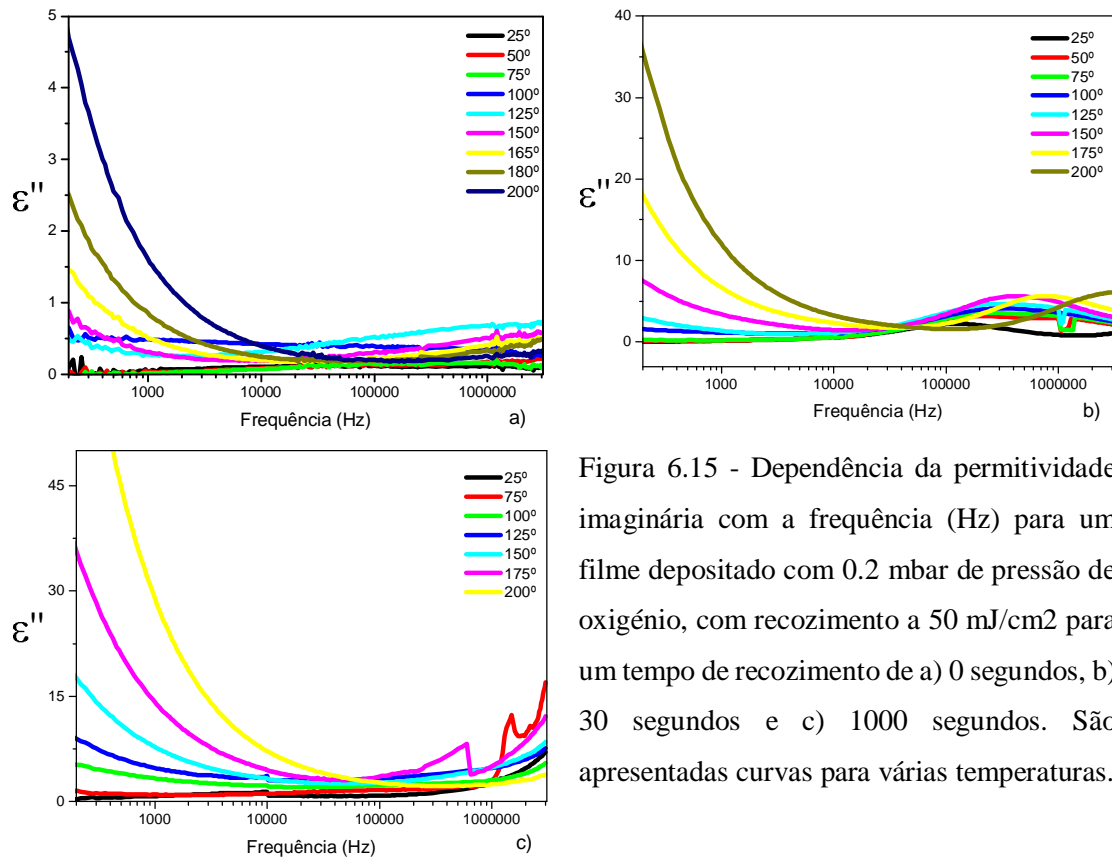


Figura 6.15 - Dependência da permissividade imaginária com a frequência (Hz) para um filme depositado com 0.2 mbar de pressão de oxigénio, com recozimento a 50 mJ/cm² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 30 segundos e c) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias temperaturas.

Pelas

Figura 6.12 e Figura 6.14, é possível identificar possíveis relaxações para frequências altas (entre 1MHz e 3MHz), já que os resultados apresentam uma diminuição acentuada de ϵ' nessa gama de frequências.

De modo a estudar os resultados obtidos para a constante dielétrica real e imaginária em função da frequência, identificando a natureza das relaxações envolvidas, as Figura 6.16, Figura 6.17 e Figura 6.18 mostram os gráficos diagramas de Nyquist para as amostras realizadas com 0.03mbar de pressão de oxigénio e 80mJ/cm² de fluência de recozimento laser, 0.2mbar de pressão de oxigénio e 80mJ/cm² de fluência de recozimento laser, e 0.2mbar de pressão de oxigénio de 50mJ/cm² de fluência de recozimento laser.

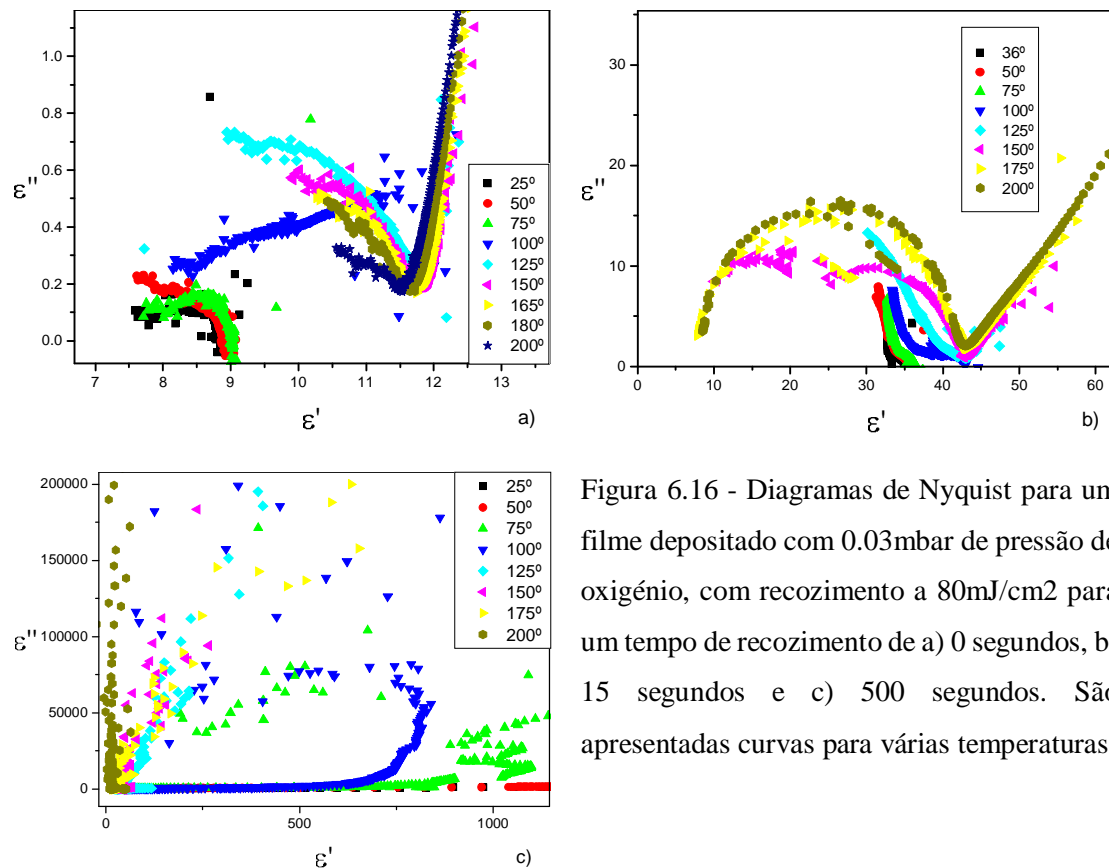


Figura 6.16 - Diagramas de Nyquist para um filme depositado com 0.03mbar de pressão de oxigénio, com recozimento a 80mJ/cm² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 15 segundos e c) 500 segundos. São apresentadas curvas para várias temperaturas.

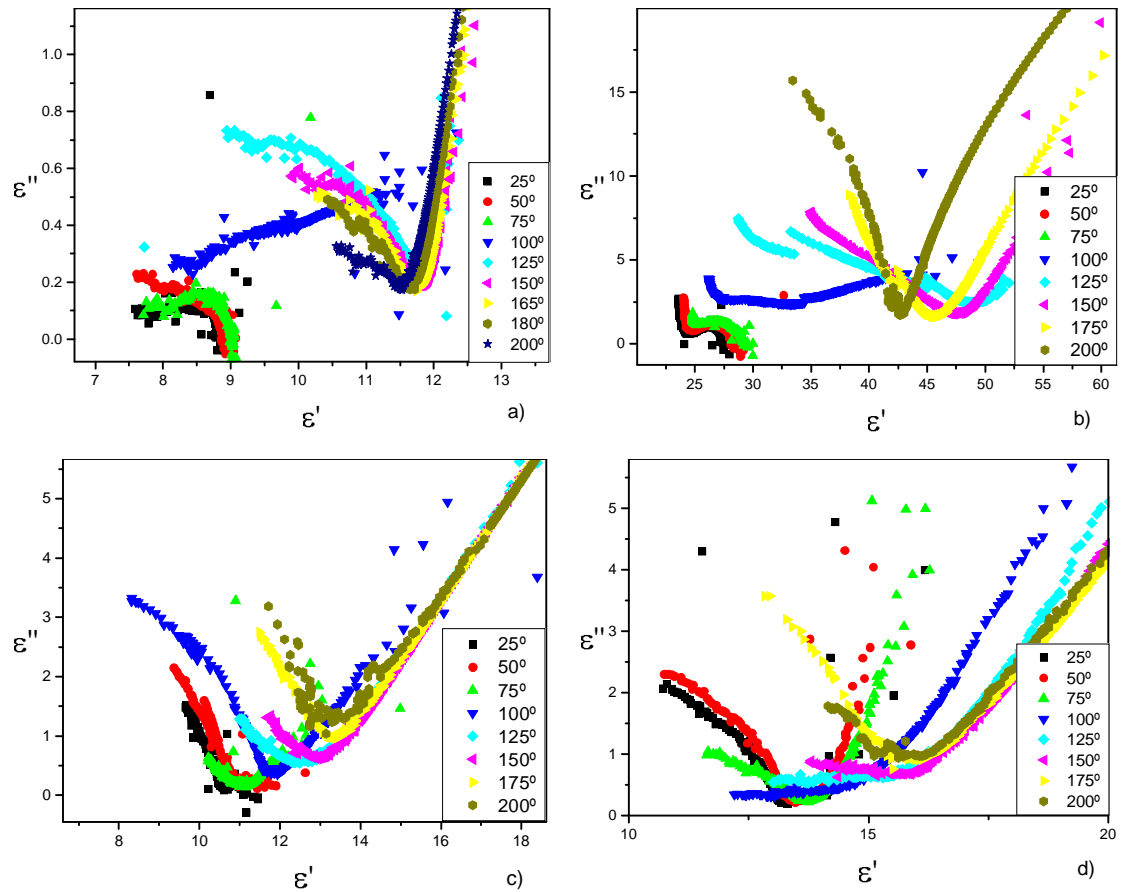


Figura 6.17 - Diagramas de Nyquist para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigénio, com recozimento a 80mJ/cm² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 50 segundos, c) 200 segundos e d) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias temperaturas.

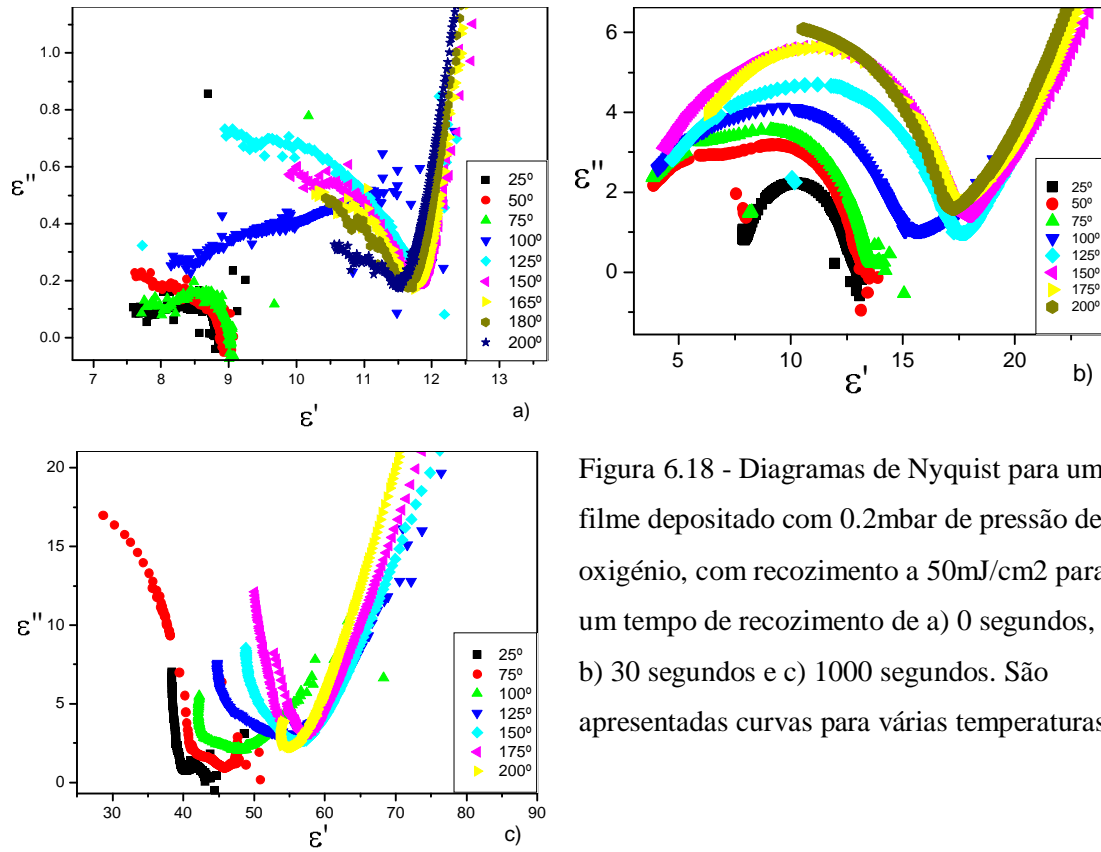


Figura 6.18 - Diagramas de Nyquist para um filme depositado com 0.2mbar de pressão de oxigénio, com recozimento a 50mJ/cm² para um tempo de recozimento de a) 0 segundos, b) 30 segundos e c) 1000 segundos. São apresentadas curvas para várias temperaturas.

Na Figura 6.18, observa-se que para a amostra sem recozimento laser, há uma separação das curvas para $T < T_c$ e para $T > T_c$. Conclui-se, portanto, que a transição de fase provoca alterações significativas nas relaxações presentes.

Ajustou-se a amostra relativa aos 20 segundos, com 80mJ/cm² e 0.03mbar de pressão de oxigénio, assim como a amostra de 30 segundos, com 50mJ/cm² e 0.2mbar de pressão de oxigénio, para temperaturas $T > T_c$. A primeira foi ajustada usando a equação de Cole-Cole. A segunda, pela equação de Hamvriak-Negami, de modo a ter em conta a assimetria encontrada. Os resultados dos ajustes encontram-se nas Figura 6.19 e Figura 6.20.

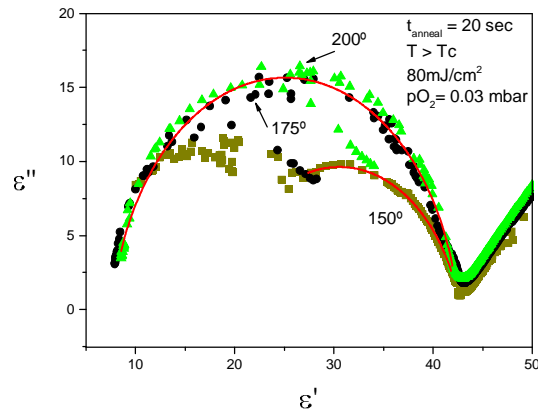


Figura 6.19 - Gráfico de E'' em função de E' para as amostras de 0.03mbar de pressão de oxigênio, 80mJ/cm² de fluência de recozimento laser a 20 segundos. Inclui os ajustes às curvas de 150° e 200°C.

Os parâmetros de ajuste para as curvas da Figura 6.19 são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros de ajuste para a amostra de 0.03mbar de pressão de oxigênio, 80mJ/cm² e 20 segundos de recozimento laser.

Temperatura	τ (s)	α
150°C	3.28×10^{-7}	0.83
200°C	2.07×10^{-7}	0.93

A seguir, a Figura 6.20 mostra os ajustes de Hamvriak-Negami para $T > T_c$ para a amostra realizada com 0.2mbar de pressão de oxigênio e 50mJ/cm² de fluência de recozimento durante 30 segundos.

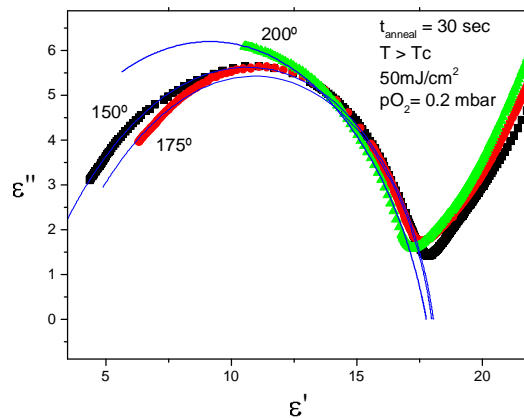


Figura 6.20 - Gráfico de E'' em função de E' para as amostras de 0.2mbar de pressão de oxigênio, 50mJ/cm² de fluência de recozimento laser a 30 segundos. Inclui os ajustes às curvas de 150°, 175°C e 200°C.

No caso da Figura 6.20, foi possível construir uma curva que relaciona os parâmetros τ , α e β com a temperatura.

A Figura 6.21 e Figura 6.22 mostra o tempo de relaxação e os parâmetros α e β em função da temperatura, respetivamente. Pode-se observar que τ decresce com o aumento da temperatura.

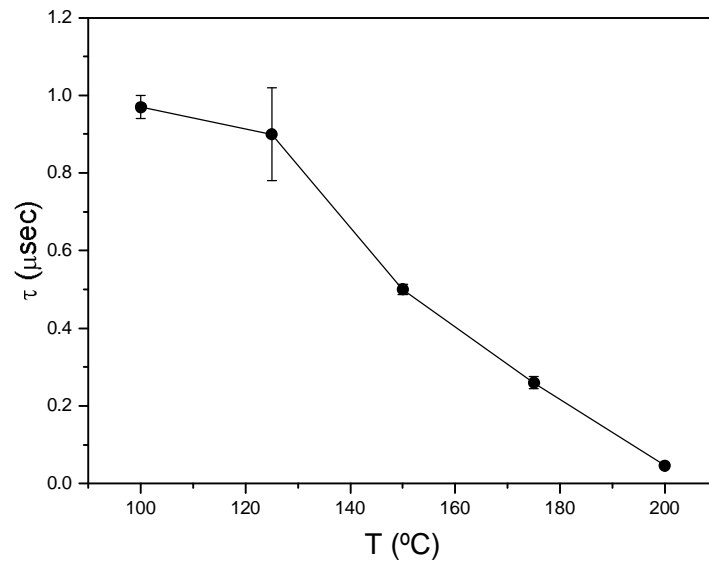


Figura 6.21 - Representação de τ em função da temperatura para uma amostra produzida com 0.2mbar de pressão de oxigénio, 50mJ/cm² de recozimento laser durante um tempo de 30 segundos.

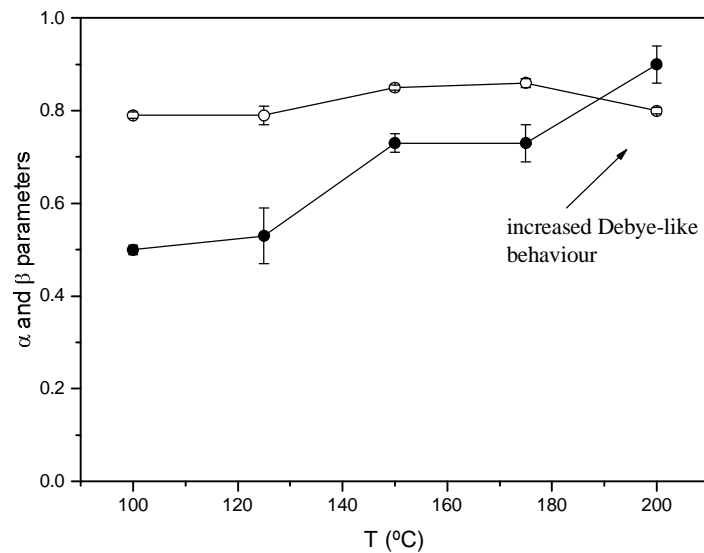


Figura 6.22 - Representação dos parâmetros α e β em função da temperatura, para uma amostra produzida com 0.2mbar de pressão de oxigénio, 50mJ/cm² de recozimento laser durante um tempo de 30 segundos

No caso dos parâmetros α e β obtidos dos ajustes, conclui-se que quanto maior a temperatura, mais a distribuição das relaxações se aproximam do comportamento descrito pela equação de Debye, já que tanto α como β tomam valores próximos de 1.

Este comportamento pode ser explicado recorrendo ao facto de que o material se organiza em grãos. O interior dos grãos, abaixo de T_C , tem uma estrutura cristalina tetragonal com fase ferroelétrica. Por outro lado, as fronteiras de grão possuem uma estrutura cúbica de fase paraelétrica. Estas duas fases possuem tempos de relaxação diferentes e, portanto, é expectável surgir duas semicircunferências referentes a cada uma destas estruturas.

Quanto mais elevada a temperatura, mais próximo estas duas semicircunferências estarão, já que o interior dos grãos vai gradualmente mudando para a fase paraelétrica, assumindo assim uma estrutura similar à fronteira do grão. Pela Figura 6.18 b), pode-se observar que a semicircunferência correspondente à fase ferroelétrica (interior do grão), à medida que a temperatura aumenta, vai-se aproximando e unindo com a semicircunferência da fase paraelétrica (fronteira de grão). Este comportamento deve-se à transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica do interior de grão, e portanto, para temperaturas superiores a T_C , tanto a fronteira de grão como o interior do grão é esperado possuírem uma estrutura cúbica e fase paraelétrica. No entanto, nem todos os grãos têm o mesmo tamanho, nem forma, e assim, esta união das duas semicircunferências é realizada de forma gradual.

7 Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros

7.1 Conclusões

Neste trabalho estudou-se as propriedades estruturais e dielétricas de um filme de BCZT sobre um substrato de metglas, depositado por ablação laser a baixas temperaturas (400°C), com posterior recozimento laser. O estudo incidiu principalmente nas alterações provocadas nos filmes para vários perfis de utilização do método de recozimento laser. Para isso, produziu-se amostras com várias fluências do pulso do laser e vários tempos de recozimento.

Determinou-se as propriedades estruturais dos filmes para vários tempos de recozimento laser e fez-se uma comparação do nível de cristalização para os diferentes tempos de recozimento, assim como para duas pressões de oxigênio no processo de ablação laser e três fluências de recozimento. Pela análise dos espectros de raios-X, pôde-se concluir que é possível obter cristalização do filme de BCZT pelo método de recozimento laser sem alterar a estrutura do substrato.

Ainda no estudo estrutural, as imagens de Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) permitiram analisar as superfícies das amostras. Desta análise, conclui-se que para tempos de recozimento laser elevados e fluências na ordem dos 80mJ/cm², a superfície atinge a fusão, diminuindo as propriedades dielétricas do filme de BCZT. Para o caso de fluências de 50mJ/cm², não se observou sinais de fusão da superfície, mesmo para tempos de recozimento elevados.

Foram estudadas também, as propriedades dielétricas dos filmes de BCZT. Este estudo permitiu observar a transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica. Observou-se que esta transição ocorria de forma difusa e assumia uma dependência com a temperatura, demonstrando a natureza do tipo *relaxor* dos filmes de BCZT estudados. Esta natureza do tipo *relaxor* foi também estudada, obtendo-se os parâmetros para a energia de ativação (E_a) e para a temperatura de congelamento (T_f). Quanto à energia de ativação, encontraram-se valores entre os 0.033 e 0.085 eV, o que indica a presença do mecanismo de hopping eletrônico. Foram também encontrados valores de T_f entre 318.5 e 342K, abaixo da T_c .

Conclui-se também que, para tempos de recozimento elevados nas amostras de fluência de 80mJ/cm², estas apresentam uma condutividade ($\tan\delta$) elevada e bastante dependente da temperatura, concordando com o que se observa nas imagens de SEM,

onde ocorre fusão da superfície. Esta fusão diminui os tamanhos de grão, ao mesmo tempo que insere defeitos na rede de BCZT, diminuindo as suas propriedades dielétricas.

Foi realizado o estudo das relaxações presentes nas amostras sem recozimento laser, com recozimento a $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ durante 50 segundos e 0.2mbar de pressão de oxigénio na ablação, e ainda com $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ durante 1000 segundos e 0.2mbar de pressão de oxigénio. Abaixo de T_C , observaram-se duas semicircunferências que se forma progressivamente juntando até T_C , de tal modo que acima de T_C , se observa uma circunferência. Foram efetuados ajustes às curvas acima de T_C , onde foram obtidos os diferentes parâmetros de ajuste (α , β e τ), o que permitiu concluir que para temperaturas elevadas, as relaxações tendiam para um comportamento descrito pela equação de Debye (α e $\beta \rightarrow 1$). Este comportamento indicou uma gradual transição do interior dos grãos, da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica à medida que a temperatura aumenta.

Os trabalhos realizados no âmbito desta tese deram já origem a uma apresentação oral na **Conferência Internacional dos Materiais de 2017**, na Universidade de Aveiro, no dia 10 de abril de 2017.

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Neste trabalho produziram-se filmes de BCZT sobre metglas usando o método de ablação laser com posterior recozimento. Será de interesse para o futuro medir as propriedades do acoplamento entre os dois materiais, nomeadamente o coeficiente de magnetoeletricidade, assim como as propriedades magnéticas do substrato de metglas e as propriedades piezoelétricas dos filmes de BCZT estudadas.

Apesar de se ter estudado filmes de BCZT depositados com duas pressões de oxigénio, sugiro que se faça um estudo também para diferentes pressões de oxigénio no processo de ablação laser.

Outras oportunidades incluem-se o estudo da difusão de calor nos filmes durante o recozimento laser, assim como usar outros materiais ferroelétricos sob o metglas pelo mesmo método utilizado neste trabalho.

8 Referências

- [1] M. Fiebig, “The evolution of multiferroics,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, p. 1, 2016.
- [2] J. M. G. C. A. Barbosa, “Nano-estruturas compósitas multiferroicas,” Universidade do Minho, 2013.
- [3] V. R. E., A. Mahajan, M. P. F. Graça, S. K. Mendiratta, J. M. Monteiro, and M. A. Valente, “Structure and ferroelectric studies of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 10, pp. 4395–4401, 2013.
- [4] V. Gomes, “Micro - e Nanofibras multiferróicas preparadas por electrospinning,” Universidade do Minho, 2016.
- [5] L. W. Martin and A. M. Rappe, “Thin-film ferroelectric materials and their applications,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 2, p. 16087, 2016.
- [6] J.-M. T. Karin M. Rabe, Charles H. Ahn, Ed., *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [7] P. Chandra and P. B. Littlewood, *A Landau Primer for Ferroelectrics*. Berlin Heidelberg, 2007.
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Editio. USA, 2004.
- [9] H. Young, *University Physics*, 8th ed. Addison-Wesley, 1992.
- [10] L. W. Martin, Y. H. Chu, and R. Ramesh, “Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 68, no. 4–6, pp. 89–133, 2010.
- [11] M. Vopsaroiu *et al.*, “Experimental determination of the magnetoelectric coupling coefficient via piezoelectric measurements,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 4, p. 45106, 2008.
- [12] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, and J. F., “Scott: Multiferroic and magnetoelectric materials,” *Nature*, vol. 442759, no. August, pp. 759–765, 2006.
- [13] J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, and H. E. Kim, “Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials,” *J. Electroceramics*, vol. 8, no. 2, pp. 107–119, 2002.
- [14] R. M. A. V. da Silva, “Magnetically-Induced Ferroelectricity Unraveled Through Spin-Phonon Coupling,” University of Porto, 2013.
- [15] N. Ortega, A. Kumar, J. F. Scott, and R. S. Katiyar, “Multifunctional magnetoelectric materials for device applications,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 50, p. 504002, 2015.
- [16] P. M. P. de Sá and Filmes, “Filmes finos nanoestruturados de ferrite de cobalto CoFeO disperso numa matriz de niobato de chumbo para nanocompósitos magnetoelétrico,” Universidade do Minho, 2010.

- [17] C. A. F. Vaz, Jason Hoffman, C. H. Ahn, and R. Ramesh, "Magnetoelectric Coupling Effects in Multiferroic Complex Oxide Composite Structures," *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 2831–2973, 2010.
- [18] C. Ma, J; Hu J; Li, Z; Nan, "Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films," *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 1062–1087, 2011.
- [19] K. C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids*. Londres (RU): Elsevier Academic Press, 2004.
- [20] D. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, and K. Subhadra, *Micro-and Macro-Properties of Solids*. Berlin, Heidelberg: New York: Springer, 2006.
- [21] D. Haag, "A Note on the Cole-Cole Dielectric Permittivity Equation in Connection with Causality," *Chem. Phys. Lett.*, vol. I, no. 5, p. 194, 1972.
- [22] K. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 4, p. 341, 1941.
- [23] M. M. Vijatovi??, J. D. Bobi??, and B. D. Stojanovi??, "History and challenges of barium titanate: Part II," *Sci. Sinter.*, vol. 40, no. 3, pp. 235–244, 2008.
- [24] K. M. Rabe, M. Dawber, C. Lichtensteiger, C. H. Ahn, and J.-M. Triscone, *Modern Physics of Ferroelectrics: Essential Background, em Physics of Ferroelectrics - A Modern Perspective*. Berlin: Springer, 2007.
- [25] C. J. Johnson, "SOME DIELECTRIC AND ELECTRO-OPTIC PROPERTIES OF BaTiO₃ SINGLE CRYSTALS," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 7, no. 8, p. 1, 1965.
- [26] M. Yashima *et al.*, "Size effect on the crystal structure of barium titanate nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 1, 2005.
- [27] V. Buscaglia *et al.*, "Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 14, pp. 2889–2898, 2006.
- [28] G. Arlt, "The Influence of Microstructure on the Properties of Ferroelectric Ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 104, p. 207, 1990.
- [29] J. Ihlefeld, A. Vodnick, S. Baker, W. Borland, and J. Maria, "Extrinsic scaling effects on the dielectric response of ferroelectric thin film," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, p. 74112, 2008.
- [30] R. Waser, "Dielectric analysis of intergrated ceramic thin film capacitors," *Integr. Ferroelectr.*, vol. 15, p. 39, 1997.
- [31] C. Parker, J. Maria, and A. Kingon, "Temperature and thickness dependent permittivity of (Ba,Sr)TiO₃ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, p. 340, 2002.
- [32] G. Arlt, D. Hennings, and G. d. With, "Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, 1985.
- [33] M. H. Frey, Z. Xu, P. Han, and D. Payne, "The role of interfaces on an apparent grain

- size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics,” *Ferroelectrics*, vol. 206, p. 337, 1998.
- [34] Z. Zhao *et al.*, “Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 24107, 2004.
 - [35] W. Zhong, Y. Wang, P. Zhang, and B. Qu, “Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 698, 1994.
 - [36] O. Vendik, N. Y. Medvedeva, and S. Zubko, “Size Effects in Nanostructured Ferroelectric Films,” *TECH PHYS LETT*, vol. 33, p. 231, 2007.
 - [37] W. Shih, W. Shih, and I. Aksay, “Size dependence of the ferroelectric transition of small BaTiO₃ particles: Effect of depolarization,” *Phys. Rev. B.*, vol. 20, p. 15575, 1994.
 - [38] A. G. Zembilgotov, N. Pertsev, and R. Waser, “Phase states of nanocrystalline ferroelectric ceramics and their dielectric properties,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, p. 114315, 2005.
 - [39] S. Lin, T. Lü, C. Jin, and X. Wang, “Size effect on the dielectric properties of BaTiO₃ nanoceramics in a modified Ginsburg-Landau-Devonshire thermodynamic theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 134115, 2006.
 - [40] H. Huang, C. Sun, Z. Tianshu, and P. Hing, “Grain-size effect on ferroelectric Pb(Zr(1-x)Ti(x))O₃ by surface bond contraction,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 184112, 2001.
 - [41] T. Hoshina, S. Wada, Y. Kuroiwa, and T. Tsurumi, “Composite structure and size effect of barium titanate nanoparticles,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 192914, 2008.
 - [42] Y. He, “Heat capacity, thermal conductivity, and thermal expansion of barium titanate-based ceramics,” *Thermochim. Acta*, vol. 419, no. 1–2, pp. 135–141, 2004.
 - [43] W. L. and X. Ren, “Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics,” *Phys. Rev. Lett*, vol. 103, p. 257602, 2009.
 - [44] Y. Tian, X. Chaoa, L. Wei, P. Liang, and Z. Yang, “Phase transition behavior and electrical properties of lead-free (Ba_{1-x}Cax)(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ piezoelectric ceramics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, p. 184107, 2013.
 - [45] S. W. Du and R. V. Ramanujan, “Characterisation of Fe₄₀Ni₃₈B₁₈Mo₄ nanomagnetic alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, no. 1–2 SPEC. ISS., pp. 1040–1043, 2004.
 - [46] C. Sofia and L. Fernández, “Optimization of Laminated Magnetoelectric Structures Based on Electroactive Polymers,” Universidade do Minho, 2015.
 - [47] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Nova Iorque: Cambridge Press, University, 2009.
 - [48] I. A. D. T. Gomes, “Manganite thin films deposited on piezoelectric substrates,” Universidade do Minho, 2013.
 - [49] H. Förster, J. Vogt, “Excimer Laser-Annealing of Amorphous Silicon Layers,” in *Proceedings of the COMSOL Conference*, 2011.

- [50] T. J. Jackson and S. B. Palmer, "Oxide superconductor and magnetic metal thin film deposition by pulsed laser ablation: a review," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 27, p. 1581_1594, 1994.
- [51] A. H. Hamad, "Effects of Different Laser Pulse Regimes (Nanosecond, Picosecond and Femtosecond) on the Ablation of Materials for Production of Nanoparticles in Liquid Solution, High Energy and Short Pulse Lasers." 2016.
- [52] J. Schou, "Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, p. 5191_5198, 2009.
- [53] J. C. S. Kools, T. S. Baller, S. T. de Zwart, and J. Dieleman, "Gas flow dynamics in laser ablation deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 71, p. 4547_4556, 1992.
- [54] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*. Acad. Press, 1992.
- [55] J. Schou, S. Amoruso, and J. G. Lunney, "Plume dynamics," in *Laser Ablation and Its Applications*, S. S. in O. Sciences, Ed. Springer, 2010.
- [56] Y. F. Lu, M. H. Hong, and T. S. Low, "Laser plasma interaction at an early stage of laser ablation," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, p. 2899_2903, 1999.
- [57] C. W. Shneider and T. Lippert, "Laser Ablation and Thin Film Deposition," in *Laser Processing of Materials*, Berlin Heidelberg: Springer, 2010, pp. 89–112.
- [58] Gigaphoton, "Laser Annealing." .
- [59] A. Chowdhury, ABahouka, S. Steffens, J. Schneider, J. Dore, F. Mermet, and A. Slaoui, "Laser annealing of thin film polycrystalline silicon solar cell," *EPJ Photovoltaics*, vol. 45108, pp. 0–4, 2013.
- [60] P. P. Donohue, "Annealing studies of detector materials for uncooled thermal imaging," University of Southampton, 2001.
- [61] Z. Sun, M. Lenzner, and W. Rudolph, "Generic incubation law for laser damage and ablation thresholds," *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 7, 2015.
- [62] A. J. Hick, "Rapid surface heat treatments - a review of laser and electron beam hardening," *Heat Treat. Met.*, vol. 10, pp. 3–11, 1983.
- [63] D. L. Bourell, H.L.Marcus, J. W. Barlow, and J.J. Beaman, "Selective laser sintering of metals and ceramics," *Int. J. Powder Metall.*, vol. 28, p. 369, 1992.
- [64] X. Wang and X. Xu, "Thermoelastic wave induced by pulsed laser heating," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Technol.*, vol. 73, pp. 107–114, 2001.
- [65] J. S. Im *et al.*, "Controlled Super-Lateral Growth of Si Films for Microstructural Manipulation and Optimization," *Phys. Status Solidi A Appl. Mater. Sci.*, vol. 166, p. 603, 1998.
- [66] H. Stanjek and W. Häusler, "Basics of X-ray diffraction," *Hyperfine Interact.*, vol. 154, no. 1–4, pp. 107–119, 2004.
- [67] A. Monshi, M. R. Foroughi, and M. R. Monshi, "Modified Scherrer Equation to

- Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD,” *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 2, pp. 154–160, 2012.
- [68] L. Alexander and H. P. Klug, “Determination of crystallite size with the x-ray spectrometer,” *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 2, pp. 137–142, 1950.
- [69] K. D. Vernon-Parry, “Scanning electron microscopy: an introduction,” *III-Vs Rev.*, vol. 13, no. 4, pp. 40–44, 2000.
- [70] G. Hoflinger, “Brief History of Coating Tecnology for Electron Microscopy (Au coating).” Leica Microsystems, 2013.
- [71] S. Orfanidis, “Maxwell’s Equation,” in *Electromagnetic Waves and Antennas*, Sophocles J. Orfanidis, 2016.
- [72] H.-I. HSIANG, K.-Y. LIN, F.-S. YEN, and C.-Y. HWANG, “Effects of particle size of BaTiO₃ powder on the dielectric properties of BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 36, pp. 3809 – 3815, 2001.
- [73] T. HOSHINA, “Size effect of barium titanate: fine particles and ceramics,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 121, pp. 156–161, 2013.
- [74] R. P. and R. Blinc, “Vogel-Fulcher Freezing in Relaxor Ferroelectrics,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 20101, 2007.
- [75] T. BADAPANDA, S. K. ROUT, S. PANIGRAHI, and T. P. SINHA, “Relaxor behaviour of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O₃ ceramics,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 31, pp. 897–901, 2008.
- [76] and K. J. L. E. Iguchi, N. Kubota, T. Nakamori, N. Yamamoto, “Polaronic conduction in n-type BaTiO₃ doped with La₂O₃ or Gd₂O₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, p. 8646, 1991.
- [77] S. Yasmina, S. Choudhurya, M. A. Hakimb, A. H. Bhuiyanc, and M. J. Rahman, “Structural and dielectric properties of pure and cerium doped barium titanate,” *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 12, pp. 387–391, 2011.
- [78] a. Tachafine *et al.*, “Classical and Relaxor Ferroelectric Behavior of Titanate of Barium and Zirconium Ceramics,” *Spectrosc. Lett.*, vol. 47, no. 5, pp. 404–410, 2014.
- [79] S. Aygun, “Processing Science of Barium Titanate,” North Carolina State University, 2009.
- [80] S. A. de S. Rodrigues, “Estudo de filmes finos ferroelétricos PZT com estrutura em multicamada,” Universidade do Minho, 2012.
- [81] R. E. Newnham, *Properties of Materials - Anisotropy, Symmetry, Structure*. Oxford, Nova Iorque: Oxford University Press, 2005.
- [82] D. Chrisey and G. Hubler, *Pulsed laser deposition of thin films*. Nova Iorque: J.Wiley&Sons, 1994.
- [83] J. E. I. A, D. G. G, and V. C, “Single-pulse excimer laser nanostructuring of silicon: A heat transfer problem and surface morphology,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, p. 94311, 2008.